МЕТОД РАСЧЕТА СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПЕРЕГОНКИ И ИСПАРЕНИЯ

И. А. Миркин

На практике является необходимым определять состав отдельных фаз в процессе его изменения. Так, например, в процессах простой перегонки и испарения жидких смесей состав последних непрерывно меняется и желательно знать состав остатка в тот или иной момент времени. Представляется поэтому целесообразным найти метод расчета состава, например, жидкой фазы, пользуясь данными об исходном ее составе и доле остатка. (Под долей остатка мы понимаем отношение количества оставшегося в данной фазе вещества к исходному его количеству.) Взятое исходное количество вещества и его состав предполагаются известными, а для определения доли остатка достаточно знать объем оставшейся жидкости и ее удельный вес в соответствующий момент времени.

Такой метод расчета для простой перегонки бинарной смеси был в свое время дан Релеем. Полученное им дифференциальное уравнение приводится в руководствах по процессам и аппаратам и известно под названием уравнения Релея [1]. Оно интегрируется в квадратурах, если его применять к системе идеальных растворов.

Настоящая работа преследует цель распространить метод Релея на случай простой перегонки многокомпонентных идеальных систем, в частности тройных, а при некоторых допущениях и на случай испарения.

Простая изотермическая перегонка трехкомпонентной системы

Пусть масса жидкости равна m молей и пусть состав ее характеризуется x_1, x_2, x_3 — мольными долями первого, второго и третьего компонента соответственно. Пусть, далее, при перегонке масса жидкости уменьшилась на бесконечно малую величину dm молей, а мольные доли этих компонентов соответственно изменились на величины dx_1, dx_2 и dx_3. Тогда убыль массы первого компонента в жидкости, очевидно, равна

$$mx_1 - (m - dm)(x_1 - dx_1)$$

или, пренебрегая бесконечно малыми высшего порядка,

$$mdx_1 + x_1dm,$$

а убыль второго и третьего компонентов равна соответственно

$$mdx_2 + x_2dm; \quad mdx_3 + x_3dm.$$

Пусть теперь мольные доли соответствующих компонентов в отходящей паровой фазе равны y_1, y_2 и y_3, тогда, согласно закону сохранения массы, мы должны иметь следующие соотношения:

$$mdx_1 + x_1dm = y_1dm; \quad mdx_2 + x_2dm = y_2dm; \quad mdx_3 + x_3dm = y_3dm.$$

Логарифмируя последнее соотношение, мы получим

$$p_2^0 \ln \frac{mx_1}{m_0x_1^0} = p_1^0 \ln \frac{mx_2}{m_0x_2^0},$$

или

$$\ln \frac{mx_1}{m_0x_1^0} : \ln \frac{mx_2}{m_0x_2} = p_1^0 : p_2^0. \tag{17}$$

Но $mx_1/m_0x_1^0$, $mx_2/m_0x_2^0$ есть доля оставшихся масс соответствующих компонентов от их исходных количеств. Следовательно, уравнение (12) утверждает, что логарифмы долей оставшейся массы отдельных компонентов относятся, как соответствующие давления насыщенных паров чистых веществ. Это утверждение физически вполне приемлемо, если принять во внимание, что логарифм дроби — величина отрицательная, и чем последняя больше по абсолютной величине, тем она меньше.

Уравнения (14) и (15) представляют собой систему двух уравнений с тремя неизвестными (отношение m/m_0 предполагается известным), и для определенности требуется еще одно уравнение. Таким является очевидное соотношение:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1. \tag{18}$$

Комбинируя уравнения (14), (15) и (18) между собой, можно выразить доли данного компонента в остатке как функцию от доли остатка, т. е., зная долю оставшейся массы жидкости (от исходной), определить ее состав. Получающиеся при этом выражения после простых преобразований принимают следующий вид:

$$m/m_0 = x_1^0 t_1 + x_2^0 (t_1)^{p_2^0/p_1^0} + x_3^0 (t_1)^{p_3^0/p_1^0}, \tag{19}$$

$$m/m_0 = x_2^0 (t_2) + x_2^0 (t_2)^{p_3^0/p_2^0} + x_1^0 (t_2)^{p_1^0/p_2^0},$$

где $t_1 = mx_1/m_0x_1^0$; $t_2 = mx_2/m_0x_0^2$.

Эти выражения, как видно, явно разрешены относительно m/m_0, разрешить их относительно t_1 или t_2 не представляется возможным. Поэтому для практических целей надо сначала построить графики зависимости m/m_0 от t_1 и t_2, пользуясь формулами (19), а затем при помощи графика находить t_1 и t_2 для данного m/m_0. Зная t_1 и t_2, мы, очевидно, знаем состав нашей жидкости.

Простая изотермическая перегонка многокомпонентных систем

Легко видеть, что этот метод пригоден и для расчета состава при перегонке n компонентных систем. Действительно, допустим, что для каждого отдельного компонента имеют силу уравнение Релея и законы Рауля и Дальтона. Следовательно, в общем мы можем написать:

$$x_i dm + m dx_i = y_i dm; \; y_i = \frac{p_1^0 x_1}{\sum p_i^0 x_i}, \tag{20}$$

где m — масса жидкости; x и y — мольные доли компонентов в жидкости и в парах; p_i^0 — давление пара чистой жидкости; $i = 1, 2, 3, \ldots, n$.

После соответствующей подстановки и преобразований мы получим систему n дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\frac{d\ln m}{\sum p_i^0 x_i} = \frac{d\ln x_1}{p_1^0 - \sum p_i^0 x_i};$$

$$\frac{d\ln m}{\sum p_i^0 x_i} = \frac{d\ln x_2}{p_2^0 - \sum p_i^0 p_i};$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{d\ln m}{\sum p_i x_i} = \frac{d\ln x_n}{p_n^0 - \sum p_i^0 x_i}.$$

Первые интегралы этой системы легко находятся по способу Чебышева, которым мы пользовались при расчете трехкомпонентной системы.

В общем виде они могут быть записаны следующим образом:

$$(mx_k)^{p_{k+1}^0} = C_k (mx_{k+1})^{p_k^0}, \tag{21}$$

$$x_k^{(p_{k+1}^0 - p_{k+2}^0)} \cdot x_{k+2}^{(p_k^0 - p_{k+1}^0)} = C'_k x_{k+1}^{p_{k+2}^0 - p_k^0},$$

где k — 1, 2, 3, ..., а C_k и C_k' — постоянные интегрирования, определяемые из начальных условий. Интегралов, связывающих массу жидкости с мольными долями двух компонентов, очевидно, будет столько, сколько сочетаний из n элементов по два, а интегралов, связывающих между собой мольные доли трех компонентов, столько, сколько число сочетаний из n элементов по три. Однако не все они независимы. Независимых интегралов типа (21) будет только n — 1. И для определенности решений нужно присоединить уравнение:

$$x_1 + x_2 + \ldots + x = 1. \tag{22}$$

Комбинируя уравнения (21) и (22), приняв во внимание значения констант интегрирования, найденные из начальных условий, мы получим для связи доли оставшейся массы i-го компонента с долей оставшейся общей массы жидкости уравнение, аналогичное (19), а именно:

$$\frac{m}{m_0} = x_1^0 (t_i)^{p_1^0/p_i^0} + x_2^0 (t_i)^{p_2^0/p_i^0} + \ldots x_i^0 t_i + \ldots x_n^0 (t_i)^{p_n^0/p_i^0}, \tag{23}$$

где $t_i = \frac{mx_i}{m_0 x_i^0}$. Построив, пользуясь (23), графики зависимости m/m_0 от t_i для отдельных компонентов, мы сможем найти по графикам соответствующий состав жидкости для данного значения t_i.

Расчет состава жидкости при изотермическом испарении многокомпонентных систем

Уравнение Релея можно применять и для процесса испарения в токе воздуха, поскольку и в данном случае имеет силу закон сохранения массы. Следовательно, и для процесса испарения можно написать

$$mdx_i + x_i dm = y_i dm. \tag{24}$$

Весь вопрос в том, как связано в данном случае y_i и x_i. Для того чтобы установить эту зависимость между y_i и x_i, необходимо сделать какое-то допущение относительно механизма испарения. В качестве такового мы принимаем, что самый процесс вылета молекул с поверхности и их обратной конденсации идет значительно быстрее, чем процесс диффузии молекул испаряющегося вещества в окружающую среду, и что, следовательно, у самой поверхности имеется почти насыщенный пар. Далее, мы считаем, что

скорость процесса диффузии, а следовательно, и скорость испарения, пропорциональны давлению этого почти насыщенного пара, которое мы принимаем равным давлению насыщенного пара p_i. Кроме того, мы принимаем, что процесс диффузии каждого отдельного компонента смеси протекает независимо от процесса диффузии остальных компонентов и подчиняется тому же закону. Эти допущения, кроме последнего, находят свое отражение в часто применяемой формуле для испарения чистой жидкости [2]:

$$dm = ksv^n D^n p_0 dt, \tag{25}$$

где D — коэффициент диффузии; v — скорость потока воздуха, s — поверхность испарения *; p_0 — давление насыщенного пара; dm — масса испарившейся жидкости за промежуток времени dt, а m, n и k — константы. Последнее допущение позволяет написать аналогичное уравнение для испарения каждого отдельного компонента, а именно:

$$dm_i = ksv^n D_i^m p_i dt, \tag{26}$$

где dm_i — масса испарившегося компонента, а p_i — парциальное давление его насыщенных паров над данным раствором.

Поскольку рассматривается система идеальных растворов, то мы вправе положить $p_i = p_i^0 x_i$, где x_i — мольная доля соответствующего компонента в смеси, а p_i^0 — давление насыщенных паров данного компонента над чистой жидкостью при той же температуре.

Теперь мы можем уравнение (26) записать и так:

$$dm_i = ksv^n D_i^m p_i^0 x_i dt. \tag{27}$$

Так как

$$y_i = \frac{dm_i}{dm}, \tag{28}$$

где $dm = \Sigma dm_i$ (общая масса испарившегося вещества равна сумме испарившихся масс отдельных компонентов), то, подставляя в (28) соответствующие значения dm_i и dm из (27) и произведя сокращения общих множителей, мы найдем, что

$$y_i = \frac{D_i^m p_i^0 x_i}{\sum\limits_i D_i^m p_i^0 x_i}. \tag{29}$$

Сравнивая выражение (29) с выражением (20) для y_i при перегонке, мы увидим, что отличаются они между собой только постоянным множителем D_i^m. Поэтому весь метод расчета состава многокомпонентной системы при перегонке может быть целиком перенесен сюда, введя только всюду этот постоянный множитель. Для простоты записи положим $D_i^m p_i^0 = a_i$, и тогда соответствующая система совокупных дифференциальных уравнений в данном случае примет вид:

$$\begin{aligned}
\frac{d \ln m}{\sum a_i x_i} &= \frac{d \ln x_1}{a_1 - \sum a_i x_i}, \\
\frac{d \ln m}{\sum a_i x_i} &= \frac{d \ln x_2}{a_2 - \sum a_i x_i}, \\
&\dots\dots\dots\dots, \\
\frac{d \ln m}{\sum\limits_i a_i x_i} &= \frac{d \ln x_n}{a_n - \sum\limits_i a_i x_i}.
\end{aligned} \tag{30}$$

* dm пропорционально s в первой степени, если линейные размеры ее в направлении тока воздуха столь малы, что последний не успевает существенно насытиться парами жидкости при прохождении над поверхностью.

Первые интегралы, аналогичные (21), запишутся

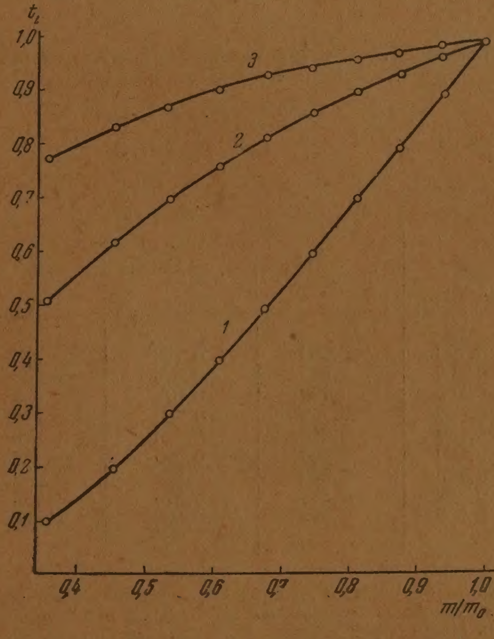
$$(mx_k)^{a_k+1} = C_k (mx_{k+1})^{a_k},$$

$$x_k^{a_k+1-a_k+2}\, x_{k+2}^{a_k-a_k+1} = C'_k\, x_{k+1}^{a_k+2-a_k}. \quad (31)$$

Соответствующее уравнение для зависимости доли оставшейся массы отдельных компонентов от доли общей массы оставшейся жидкости выразится в аналогичном виде:

$$\frac{m}{m_0} = x_1^0 (t_i)^{a_1/a_i} + x_2^0 (t_i)^{a_2/a_i} + \dots x_i^0 t_i + \dots x_n^0 t_i^{a_n/a_i}, \quad (32)$$

где попрежнему $t_i = mx_i/mx_i^0$. Построив соответствующие графики для отдельных компонентов, легко сможем определить состав испаряющейся жидкости в тот или иной момент времени, если известно отношение m/m_0.



$1 - t_1 = f\ (m/m_0)$; $2 - t_2 = f_0\ (m/m_0)$; $3 - f\ (m/m_0)$.

Во всех этих расчетах масса выражалась в молях и состав в мольных долях. Вызывалось это тем, что закон Рауля проще формулируется в таких единицах измерения. Для практических же целей необходимо перейти к обычным весовым единицам и соответственно видоизменить расчетные формулы (19), 23) и (32), что легко сделать.

Как следует из уравнения (16), каждый член правой части уравнения (19) представляет долю соответствующего компонента в доле оставшейся массы жидкости, выраженную в мольных долях. Следовательно, если помножим соответствующий член на мольный вес соответствующего компонента, то перейдем к весовым единицам. При этом уравнение (19) примет вид:

$$\frac{m}{m_0} = M_1 x_1^0 t_i + M_2 x_2^0 t_1^{p_2^0/p_1^0} + M_3 x_3^0 t_1^{p_3^0/p_1^0}, \quad (33)$$

где M_1, M_2 и M_3 — мольный вес первого, второго и третьего компонента, а m и m_0 выражены в граммах.

Сказанное, разумеется, относится также к уравнениям (23) и (32), которые примут в данном случае вид:

$$\frac{m}{m_0} = M_1 x_1^0 t_i^{p_1^0/p_1^0} + M_2 x_2^0 t_i^{p_2^0/p_1^0} + \ldots + M_i x_i^0 t_i + \ldots + M_n x_n^0 t_i^{p_n^0/p_1^0}; \quad (34)$$

$$\frac{m}{m_0} = M_1 x_1^0 t_i^{a_1/a_1} + M_2 x_2^0 t_i^{a_2/a_1} + \ldots + M_i x_i^0 t_i + \ldots + M_n x_n^0 t_i^{a_n/a_1} . \quad (35)$$

Таким образом, пользуясь приведенными уравнениями, можно вычислить зависимость m/m_0 от t_i и соответствующим графиком пользоваться для определения состава остатка, если известно отношение m/m_0, выраженных в весовых единицах.

Из сказанного ясно также, что для определения состава остатка достаточно вычислить зависимость m/m_0 от доли остатка одного какого-нибудь компонента t_i, так как доли остатков других компонентов попутно найдутся при вычислении соответствующих значений отдельных членов указанных уравнений.

Для иллюстрации метода расчета приводим в таблице результаты вычисления состава остатка по заданным значениям t_i одного компонента для одного исходного состава трехкомпонентной системы: гексан — гептан — октан. Соответствующий график представлен выше на рисунке (см. стр. 947).

Значения t_2, t_3, m/m_0, вычисленные при помощи формулы (15) по заданным значениям t_i

Система: гексан — гептан — октан

Давление пара $p_1^0 — 120$; $p_2^0 — 35,5$; $p_3^0 — 13,4$

Исходный состав $x_1^0 — 0,5$; $x_2^0 — 0,3$; $x_3^0 — 0,2$.

t_1	$t_2 = t_1^{p_2^0/p_1^0}$	$t_3 = t_1^{p_3^0/p_1^0}$	m/m_0
0,100	0,506	0,773	0,355
0,200	0,622	0,836	0,453
0,300	0,700	0,874	0,535
0,400	0,763	0,903	0,609
0,500	0,815	0,926	0,679
0,600	0,860	0,945	0,747
0,700	0,900	0,961	0,812
0,800	0,936	0,975	0,875
0,900	0,969	0,988	0,938

Этот метод расчета пригоден и для реальных смесей, коль скоро будет каким-нибудь образом установлена связь между составом отходящего пара и составом раствора, т. е. коль скоро будет известен вид зависимости y_i от x_i. Этот же метод применим и для расчета состава отдельных фаз в процессе изотермической равновесной конденсации паров идеальных смесей. В последнем случае, конечно, значение x_i, y_i, а равно и dm в уравнении Релея будет иным: x_i будет мольная доля компонента в парах, y_i— в сконденсировавшейся жидкости, а dm — количество полученного конденсата. Ход же расчета останется без изменения. Наконец, отметим следующее. Коль скоро известен состав оставшейся жидкости в процессе перегонки и испарения, то известен и состав отходящих паров в соответствующий момент времени. Поэтому предложенный метод расчета позволяет знать в соответствующий момент состав обеих фаз в процессе, что очень важно для практики.

Выводы

1. Дан метод расчета состава трехкомпонентной идеальной смеси в процессе перегонки по данным об исходном составе жидкости, давлении паров чистых компонентов и доле остатка.

2. Показана пригодность этого метода расчета и для многокомпонентной системы при перегонке.

3. Дан метод расчета состава многокомпонентной идеальной смеси при изотермическом испарении по данным об исходном составе, коэффициентах диффузии, давлении паров чистых компонентов и доле остатка.

4. Подобный же метод применим и для расчета состава отдельных фаз в процессе конденсации.

5. Показано, что логарифмы долей остатков отдельных компонентов при изотермической перегонке идеальной смеси относятся один к другому как давления насыщенных паров чистых веществ.

Поступила
12.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Уокер, В. Льюис и В. Мак-Адамс, Типовая химическая аппаратура, ОНТИ, 1935, стр. 341.
2. М. К. Баранаев, Усп. химии, 7, 1230, 1938.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

III. РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНАЯ СХЕМА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

С. С. Поляк и В. Я. Штерн

В предыдущих двух сообщениях [1, 2] были изложены результаты химического и кинетического исследований окисления эквимолекулярной пропиленокислородной смеси в холоднопламенной и верхнетемпературной областях. Полученный экспериментальный материал и сделанные из него заключения позволяют установить ряд опорных пунктов, которые мы кладем в основу предлагаемой цепной схемы окисления пропилена.

1. Установленное близкое сходство химических процессов холоднопламенного и верхнетемпературного окисления является отражением одинакового для обеих областей радикально-цепного механизма*.

2. Процесс окисления пропилена на всем своем протяжении сводится в общих чертах к переводу углеводорода в этилен и в альдегиды (формальдегид и ацетальдегид) и последующему окислению этих альдегидов в CO, CO_2 и H_2O.

3. Формальдегид, образующийся в ходе окисления пропилена, не является продуктом деградации ацетальдегида. Это следует из того, что прибавление ацетальдегида к исходной пропиленокислородной смеси не приводит к увеличению количеств накопляющегося формальдегида.

4. Дальнейшее окисление образующихся в ходе реакции формальдегида и ацетальдегида протекает по следующим суммарным уравнениям:

$$HCHO + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow CO + H_2O.$$
$$HCHO + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O,$$
$$CH_3CHO + 1^1/_2\,O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O,$$
$$CH_3CHO + 2^1/_2 O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O.$$

5. На всем протяжении реакции окисления пропилена сумма образующихся количеств $CO + CO_2$ равна количеству образующейся воды.

6. Ацетальдегид является веществом, обуславливающим вырожденно-разветвленный характер окисления пропилена.

Схема окисления пропилена

0. $C_3H_6 + O_2 \rightarrow \dot{C}_3H_5 + HO_2.$
1. $\dot{C}_3H_5 + O_2 \rightarrow C_3H_5O\dot{O}.$
2. $C_3H_5O\dot{O} \rightarrow HCHO + \dot{C}H_2CHO\,.$
3. $\dot{C}H_2CHO + C_3H_6 \rightarrow CH_3CHO + \dot{C}_3H_5\,.$
4. $C_3H_5O\dot{O} \rightarrow H_2O + CO + \dot{C}H = CH_2\,.$
5. $\dot{C}H = CH_2 + O_2 \rightarrow HCHO + H\dot{C}O\,.$
6. $H\dot{C}O + C_3H_6 \rightarrow HCHO + \dot{C}_3H_5\,.$

* Следует отметить, что само явление холоднопламенной вспышки, являющееся побочным и незначительным процессом в общей реакции окисления, в этой схеме не отражено.

7. $\dot{C}H = CH_2 + C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 + \dot{C}_3H_5$.

8. $CH_3CHO + O_2 \rightarrow \dot{C}H_2CHO + H\dot{O}_2$.

9. $2HCHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты.

10. $2CH_3CHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты.

11. $C_3H_5O\dot{O} \xrightarrow{\text{стенка}}$ обрыв.

В схеме предполагается, что взаимодействие молекулы пропилена со свободным радикалом (см. реакции 3, 6, 7) всегда приводит к отрыву атома водорода из метильной группы пропилена и образованию аллильного радикала $\dot{C}H_2 - CH = CH_2$. Таким образом атаке подвергается в пропилене связь $C - H$, а не связь $C - C$. Это предположение вызвано тем, что по современным данным энергия $C - H$ связи в метильной группе пропилена равна 77 ккал/моль, энергия же $C - C$ связи $\sim$ ~ 90 ккал/моль [3].

Образовавшийся аллильный радикал вступает во взаимодействие с O_2 (см. реакцию 1), образуя перекисный радикал $CH_2 = CH - CH_2O\dot{O}$. В силу значительной стабильности аллильного радикала (энергия активации его распада равна 66 ккал/моль [4]) можно считать, что в наших условиях распад его практически не происходит.

Во всех современных схемах окисления углеводородов предполагается, что перекисные радикалы при взаимодействии с исходным углеводородом переходят в моногидроперекиси [5] или диалкилперекиси [6], распад которых и дает всю гамму продуктов окисления. В нашей схеме перекисный радикал не вступает в реакцию с пропиленом, а подвергается непосредственному распаду. Энергия активации двух возможных реакций перекисного радикала (распада и перехода в гидроперекись) неизвестны. Предположение о преимущественном его распаде вызвано более косвенными доказательствами, приведенными ниже.

Согласно схеме распад перекисного радикала происходит по двум путям. Первый из них (см. реакцию 2) приводит к образованию HCHO и радикала ацетальдегида $\dot{C}H_2CHO$:

$$
\begin{array}{ccc}
CH_2 - O & & \\
| \quad\; | & & \\
CH \quad O & & \\
\| \quad\; | & & \\
CH_2 \quad\; & &
\end{array}
\rightarrow
\begin{array}{c}
CH_2 \text{———} O \\
| \qquad\quad | \\
CH - - O \\
| \qquad\quad \\
CH_2 - \qquad
\end{array}
\rightarrow
\begin{array}{c}
CH_2 - O \\
\text{-}|\text{--------}|\text{-} \\
CH \;\; - O \\
| \qquad\quad \\
CH_2 - \qquad
\end{array}
\rightarrow
\begin{array}{c}
HCHO \\
+ \; \overset{\displaystyle O}{/\!/} \\
C - H \\
| \\
CH_2 -
\end{array}
$$

Таким образом, предполагается, что в радикале $C_3H_5O\dot{O}$ атом O, обладающий свободной валентностью, при подходе к двойной связи $C = C$ этого же самого радикала вызывает ее вскрытие. При этом образуется нестойкое четырехчленное кольцо, распадающееся на HCHO и $\dot{C}H_2CHO$. Последний по реакции 3 превращается в ацетальдегид.

Необходимо подчеркнуть, что если исходить из перекиси (C_3H_5OOH), то подобный распад — разрыв $O - O$ и $C - C$ связей — не может привести к образованию ацетальдегида. В этом случае отсутствует воздействие свободного электрона на двойную связь, и, следовательно, отсутствуют условия, облегчающие вскрытие последней:

$$
\begin{array}{c}
CH_2 - O \\
\text{-}|\text{--------}|\text{-} \\
CH \qquad OH \\
\| \qquad\qquad \\
CH_2 \qquad\qquad
\end{array}
\rightarrow HCHO + \dot{C}H = CH_2 + \dot{O}H
$$

Распад такой перекиси приведет к образованию HCHO и радикалов $\dot{C}H = CH_2$ и OH. Поскольку подобный распад перекиси обычно рассматривается всеми авторами как объемный процесс, то последующая рекомбинация этих радикалов $\dot{C}H = CH_2$ и OH с образованием винилового спирта и дальнейшей изомеризацией последнего в ацетальдегид мало вероятна. Таким образом, невозможность получения ацетальдегида при распаде перекиси является одним из аргументов в пользу принятого в настоящей схеме распада перекисного радикала.

Распад перекисного радикала по второму пути (реакция 4) на CO, H_2O и $\dot{C}H = CH_2$ приводит в конечном итоге к образованию из радикала $\dot{C}H = CH_2$ этилена (реакция 7) и формальдегида (реакции 5 и 6). Несомненно, что наиболее естественным является образование этилена из группы $\dot{C}H = CH_2$, присутствующей в исходной молекуле пропилена $CH_3 - CH = CH_2$. Самым простым осуществлением этого явился, казалось бы, прямой распад C_3H_6 по C—C связи. Такой распад, как мы уже указывали, затруднен (энергия разрыва C—C связи в C_3H_6 равна 90 ккал/моль). Распад аллильного радикала также исключен из-за его повышенной прочности. Но даже если бы аллильный радикал и распался, то это привело бы к образованию бирадикала $\dot{C}H_2$. Участие же бирадикала в окислении C_3H_6 можно считать исключенным*. Таким образом, мы приходим к заключению, что в изученных условиях окисления ни в молекуле исходного пропилена, ни в образующемся из нее аллильном радикале не может произойти разрыв C—C связи, а следовательно, не может выделиться в виде свободного радикала группа $\dot{C}H = CH_2$. Очевидно, что в пропиленовом углеродном скелете должно произойти предварительное расслабление C—C связи для того, чтобы мог быть реализован ее разрыв.

Такое расслабление C—C связи происходит у моногидроперекиси пропилидена при ее распаде:

$$C_3H_5OOH \rightarrow HCHO + OH + \dot{C}H = CH_2.$$

* Для бирадикала $\dot{C}H_2$, образовавшегося при окислении пропилена, возможны следующие пути дальнейшего превращения [7]. Первый — это внедрение бирадикала в молекулу C_3H_6 с исчезновением обеих свободных валентностей: $\dot{C}H_2 + CH_3 - CH = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$. Вероятность такой реакции, очевидно, ничтожна. Второй путь — это взаимодействие бирадикала с насыщенной молекулой с образованием двух моновалентных радикалов ($\dot{C}H_2 + CH_3 - CH = CH_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_2 - CH = CH_2$). В нашем случае этот путь привел бы к образованию метана, что противоречит эксперименту (как было показано, метан не образуется при окислении пропилена). Наконец, возможен третий путь превращения $\dot{C}H_2$ — это возникновение бирадикальной цепи:

$$\dot{C}H_2 + O_2 \rightarrow HCHO + \dot{O},$$

$$CH_3 - CH = CH_2 + \dot{O} \rightarrow \dot{C}H - CH = CH_2 + H_2O,$$

$$\dot{C}H - CH = CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2{=}CH - C{\overset{O}{\swarrow}}H + \dot{O} \text{ и т. д.}$$

Такая бирадикальная цепь приводит к тому, что этилен и акролеин должны образовываться в равных количествах. На самом же деле количества этилена, как было показано, на порядок больше количеств акролеина. Можно также предположить, что возникающий в бирадикальной цепи атом O, реагируя с C_3H_6, дает не бирадикал $\dot{C}H - CH = CH_2$, а либо два моновалентных радикала: $C_3H_6 + \dot{O} \rightarrow \dot{C}_3H_5 + \dot{O}H$, либо молекулу аллилового спирта: $C_3H_6 + \dot{O} \rightarrow C_3H_5OH$. В первом случае, однако, будет получаться вода без одновременного образования CO или CO_2, во втором — спирт. И то и другое противоречит результатам нашего эксперимента. Мы приходим, таким образом, к необходимости отвергнуть участие бирадикала $\dot{C}H_2$ (а также и атома O) в процессе окисления пропилена.

При этом, однако, будет образовываться вода ($OH + RH \rightarrow H_2O + R$) без одновременного образования в равных количествах CO или CO_2. Таким образом, принятие распада перекиси противоречит нашим экспериментальным данным (см. 3-й и 4-й опорные пункты схемы) и потому должно быть отвергнуто.

Распад перекисного пропилиденового радикала с образованием радикала $\dot{C}H = CH_2$ можно себе представить протекающим следующим образом:

$$\begin{array}{ccccccc} O-O- & & O-O-H & & H-O-O & & \\ | & & | & & | & & \\ H-C-H & & H-C- & & H-C- & & H_2O+CO \\ | & \rightarrow & | & \rightarrow & | & \rightarrow & \\ CH & & CH & & CH & & \dot{C}H=CH_2 \\ \| & & \| & & \| & & \\ CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & & \\ 1 & & 2 & & 3 & & 4 \end{array}$$

В состоянии 1, под воздействием имеющегося у атома O свободного электрона, атом H переходит к нему с образованием связи OH и разрывом связи C — H (состояние 2). Наличие свободного электрона у атома C приводит к укреплению связи C — O, ослаблению связи O — O и, соответственно, к некоторой концентрации свободной электронной плотности у второго атома O, связанного с атомом H. При вращении всей группы — O — O — H этот атом O может оказаться по соседству с атомом H (состояние 3). В этом случае в радикале может произойти перегруппировка связей, приводящая к его распаду. В результате образуются CO, H_2O и $CH = CH_2$. Последний радикал дает при взаимодействии с C_3H_6 этилен и, кроме того, окисляясь, образует две молекулы HCHO.

Вырожденные разветвления образуются при окислении ацетальдегида по реакции 8. Окисление альдегидов (HCHO и CH_3CHO) в конечные продукты CO, CO_2 и H_2O происходит по реакциям 9 и 10. Мы не рассматриваем здесь детализированной радикально-цепной схемы окисления альдегидов в конечные продукты, а даем лишь общее уравнение, причем принимаем, что окисление происходит по второму порядку в отношении альдегидов. Обрыв цепи происходит по реакции 11.

При определении задачи настоящего исследования было предположено, что сведе́ние баланса по ходу окисления углеводорода даст возможность проверить радикально-цепную схему сравнением между рассчитанными по ней и аналитически определенными количествами некоторых стабильных продуктов реакции. В случае совпадения схема, естественно, получит большую достоверность.

Путь, по которому будет проведено подобное доказательство предлагаемой схемы окисления пропилена, следующий. Обработкой на основе схемы экспериментальных данных будет установлена истинная кинетика образования промежуточных продуктов — формальдегида и ацетальдегида, — т. е. кинетика их образования, не искаженная дальнейшим окислением. Разность между этими рассчитанными из схемы истинно образовавшимися количествами альдегидов * и аналитически найденными даст количество альдегидов, подвергшихся окислению. По принятым схемой суммарным уравнениям окисления альдегидов можно будет рассчитать количество $CO + CO_2$, получающееся этим путем. Другая часть CO рассчитывается опять-таки по схеме, как сумма образовавшегося этилена и половины разности истинных количеств формальдегида и ацетальдегида (см. реакции 7, 5 и 6 схемы). Таким образом, пользуясь

* В дальнейшем мы их будем называть истинными количествами альдегидов.

схемой, мы рассчитываем все количество $CO + CO_2$, которое должно образоваться к каждому изученному моменту реакции. Эти данные будут подвергнуты затем сравнению с аналитически определенными количествами $CO + CO_2$.

К проверке предложенной схемы по указанному пути мы сейчас и приступаем.

На начальных стадиях реакции окисления пропилена, когда обнаруживаются только следы CO и CO_2, можно считать, что практически все образующееся количество альдегидов, ввиду еще незначительного их дальнейшего окисления, охватывается анализом и является, следовательно, по принятой нами терминологии, истинным количеством альдегидов.

Для верхнетемпературного окисления пропилена в качестве такой точки начального окисления мы выбрали момент времени через 165 сек. после вброса смеси в реакционный сосуд. Анализ смеси в этой точке дан в табл. 1.

Таблица 1

$T = 370°$ C; $p_{нач.} = 220$ мм. Состав смеси через 165 сек. после вброса смеси в реакционный сосуд

Найдено в мм						
CH_3CHO	HCHO	Перекиси	Кислота	CO	CO_2	C_2H_4
2,3	4,03	0,05	0	Следы	0	0,7

В условиях холоднопламенной реакции соответствующей точкой явился момент времени через 25 мин. после вброса смеси в реакционный сосуд (полный период индукции равен 30 мин. 46,5 сек.). Анализ смеси в этой точке дан в табл. 2.

Таблица 2

$T = 300°$ C; $p_{нач} = 320$ мм. Состав смеси через 25 мин. после вброса смеси в реакционный сосуд

Найдено в мм						
CH_3CHO	HCHO	Перекиси	Кислота	CO	CO_2	C_2H_4
3,9	7,1	0,06	0	Следы	0	1,2

Рассмотрение данных табл. 1 и 2 приводит к следующим двум заключениям, относящимся только к начальным стадиям реакции, когда дальнейшее окисление альдегидов еще не играет сколько-нибудь значительной роли:

а) Отношение истинно образовавшихся количеств формальдегида к ацетальдегиду близко к двум $\left(\frac{HCHO_{истин.}}{CH_3CHO_{истин.}} \approx 2\right)$.

б) Отношение количества образовавшегося этилена* к истинному количеству формальдегида близко к одной пятой $\left(\frac{C_2H_4}{HCHO_{истин.}} \approx \frac{1}{5}\right)$.

* Для этилена его аналитически определенное количество совпадает с его истинным количеством.

Примем скорость образования радикалов $C_3H_5O\dot{O}$ (1-я реакция схемы) за единицу. Тогда
скорость распада $C_3H_5O\dot{O}$ на HCHO и $\dot{C}H_2CHO$ (2-я реакция) ... α;
скорость распада $C_3H_5O\dot{O}$ на H_2O,CO и $\dot{C}H{=}CH_2$ (4-я реакция) ... $1-\alpha$;
скорость окисления $\dot{C}H{=}CH_2$ в HCHO (5-я и 6-я реакции) ... $(1-\alpha)\beta$;
скорость превращения $\dot{C}H{=}CH_2$ в C_2H_4 (7-я реакция) ... $(1-\alpha)(1-\beta)$,
где α и β меньше единицы.

В этих обозначениях количества образующихся ацетальдегида, формальдегида и этилена равны

$$CH_3CHO = \alpha \quad \text{(2-я реакция);} \tag{1}$$

$$HCHO = \alpha + 2(1-\alpha)\beta \quad \text{(5-я и 6-я реакции);} \tag{2}$$

$$C_2H_4 = (1-\alpha)(1-\beta) \quad \text{(7-я реакция).} \tag{3}$$

Теперь можно записать полученные выше для начальных стадий окисления пропилена отношения истинного формальдегида к ацетальдегиду и этилена к истинному формальдегиду в виде следующих уравнений:

$$\frac{HCHO_{\text{истин.}}}{CH_3CHO_{\text{истин.}}} = \frac{\alpha + 2(1-\alpha)\beta}{\alpha} = 2, \tag{4}$$

$$\frac{C_2H_4}{HCHO_{\text{истин.}}} = \frac{(1-\alpha)(1-\beta)}{\alpha + 2(1-\alpha)\beta} = \frac{1}{5}. \tag{5}$$

Из этих уравнений путем простых преобразований получаем, что для начальных стадий окисления $\alpha = 0{,}525$ и $\beta = 0{,}55$.

α представляет собой ту часть перекисных пропилиденовых радикалов, которая распадается на HCHO и $\dot{C}H_2CHO$; остальная $(1-\alpha)$ часть этих радикалов распадается на CO, H_2O и $\dot{C}H = CH_2$. Оба эти процесса мономолекулярны и связаны с одним и тем же радикалом $C_3H_5O\dot{O}$. Поэтому соотношение между ними, а следовательно, и значение для α, будет сохраняться неизменным на всем протяжении реакции, вне зависимости от изменяющихся концентраций пропилена и кислорода. Иначе обстоит дело со значением β, которое определяет соотношение между процессами окисления и превращения в этилен этилиденовых радикалов. Оба эти процесса бимолекулярны, причем скорость первого (окисления) зависит от концентрации кислорода, второго же — от концентрации пропилена. В наших случаях верхнетемпературного и холоднопламенного окисления пропилена концентрация кислорода к концу реакции уменьшается в 9—12 раз, концентрация же пропилена только в 1,8—2 раза. Отсюда ясно, что и значения β должны уменьшаться по ходу реакции.

Из схемы получаем, что

$$\beta = \frac{k_5 (C_2H_3)(O_2)}{k_5 (C_2H_3)(O_2) + k_7 (C_2H_3)(C_3H_6)} = \frac{1}{1 + \dfrac{k_7}{k_5}\dfrac{(C_3H_6)}{(O_2)}}, \tag{6}$$

где k_i — константы скоростей соответствующих элементарных реакций. В этом выражении для β неизвестными являются значения для k_7 и k_5. Их отношение равно

$$\frac{k_7}{k_5} = \frac{(1-\beta)}{\beta}\,\frac{(O_2)}{(C_3H_6)}. \tag{7}$$

Подставляя в уравнение (7) значения для β и $\frac{(O_2)}{(C_3H_6)}$, на начальных стадиях реакции, получаем

Таблица 3

Сравнение количеств $CO + CO_2$, рассчитанных по схеме, с аналитически найденными по ходу окисления смеси $C_3H_6 + O_2$. Количества веществ в миллиметрах

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Момент реакции	β*	$\frac{C_3H_6}{O_2}$	C_3H_6 израсходованный	Аналитически найденные			Истинно образующиеся		HCHO, ушедшее в полимеризацию	$CO + CO_2$	
				CH_3CHO	HCHO	C_2H_4	CH_3CHO	HCHO,		рассчитанные по схеме	аналитически найденн.
Верхнетемпературная область. $T = 370°$ C; $p_{нач} = 220$ мм, $\alpha = 0,525$											
165 сек.	0,55	1,02	3,5	2,3	4,03	0,7					
190 »	0,515	1,18	19,0	7,1	12	3,0	10,0	20,1	—	21,9	17,2
191,5 »	0,511	1,2	20,5	7,1	14,85	3,5	10,75	21,6	—	21,2	18,9
195 »	0,463	1,45	32,7	12,3	25,6	4,8	17,2	33,5	—	30,6	28,7
197,5 »	0,422	1,59	35	12,5	27,2	6	18,4	35,7	—	35	33
202 »	0,378	2,06	40	12,3	28	8	21,0	40,2	—	47,2	41
207,5 »	0,268	3,46	45	13	28,5	10	23,6	44,35	—	57,3	53,4
215 »	0,214	4,57	51	13,5	28,8	10,7	26,7	46,4	—	68,1	63,1
Холоднопламенная область. $T = 300°$ C; $p_{нач} = 320$ мм; $\alpha = 0,525$											
30 м. 16,5 с.	0,545	1,1	19	6,0	14,1	2,5	9,95	19,6	—		
30 » 40,5 »	0,53	1,16	24	9	19	3,75	12,6	24,7	3,0	19,8	21,9
Конец τ **	0,52	1,21	31	12	25	4,8	16,2	32,0	4,8	23,3	25,4
Конец 1-го хол. плам.	0,505	1,29	35	12,3	26	5,3	18,3	36,0	5,2	30,9	33,7
Перед 2-ым хол. плам.	0,49	1,35	37	10,5	24	7,2	19,4	38	8,2	40,1	38,3
Конец 2-го хол. плам.	0,475	1,46	42	11,1	24,6	7,9	22	42,9	12,8	45,6	44,8
Перед 3-м хол. плам.	0,44	1,67	48	11,6	25,5	8,3	25,2	48,6	21,5	48,8	50,7
Конец 3-го хол. плам.	0,38	2,15	57	11,0	24,0	9,0	30	56,9	35	60,5	63
Конец реакции	0,167	6,6	71	12,3	27,4	9,8	37,2	67,8	39	76,3	93,4

* При расчетах истинных количеств HCHO мы пользовались для каждого момента времени средними значениями β.

** Конец периода индукции, т. е. момент возникновения 1-го холодного пламени.

$$\frac{k_7}{k_5}=\frac{1-0{,}55}{0{,}55}\cdot\frac{102{,}5}{104{,}5}=0{,}8$$ для верхнетемпературного окисления;

$$\frac{k_7}{k_5}=\frac{1-0{,}55}{0{,}55}\cdot\frac{126}{138}=0{,}75$$ для холоднопламенного окисления.

Теперь мы имеем возможность вычислить из уравнения (6) значения для β по всему ходу окисления пропилена. Эти значения приведены во 2-м столбце табл. 3.

Зная значения α и β и количества израсходованного пропилена по всему ходу реакции, можно, пользуясь выражениями (1) и (2), вычислить истинно образующиеся количества формальдегида и ацетальдегида. Вычитая из них аналитически определенные количества этих альдегидов (а для холоднопламенной реакции из HCHO истинного необходимо вычесть еще и HCHO, уходящее в полимеризацию), находим количества альдегидов, подвергшихся окислению, а по принятым суммарным уравнениям этого окисления — и количество образующихся при этом $CO+CO_2$. Другая часть CO, получающаяся по 4-й реакции схемы, вычисляется как сумма

$$^1/_2\,(\mathrm{HCHO}_{\text{истин.}}-\mathrm{CH_3\dot{C}HO}_{\text{истин.}})+\mathrm{C_2H_4}_{\text{аналит.}}$$

Как видно из табл. 3, рассчитанные таким путем количества хорошо совпадают с аналитически определенными количествами $CO+CO_2$. Таким образом задача, стоявшая перед нашим исследованием, проверить предлагаемую радикально-цепную схему сравнением между рассчитанными по ней и аналитически определенными количествами некоторых стабильных продуктов реакции, может считаться решенной.

Из приведенной выше цепной схемы может быть выведен также факт постоянства альдегидов, начиная с момента максимума скорости реакции и до конца процесса.

Пользуясь методом квазистационарных концентраций, определим концентрации радикалов $C_3H_5O\dot{O}$, $\dot{C}H=CH_2$, $\dot{C}H_2CHO$:

$$(\mathrm{C_3H_5O\dot{O}})=\frac{k_0\,(\mathrm{C_3H_6})\,(\mathrm{O_2})+k_8\,(\mathrm{CH_3CHO})\,(\mathrm{O_2})}{k_{11}};$$

$$(\mathrm{\dot{C}H=CH_2})=\frac{k_4\,[k_0\,(\mathrm{C_3H_6})\,(\mathrm{O_2})+k_8\,(\mathrm{CH_3CHO})\,(\mathrm{O_2})]}{k_{11}\,[k_5\,(\mathrm{O_2})+k_7\,(\mathrm{C_3H_6})]};$$

$$(\mathrm{\dot{C}H_2CHO})=\frac{k_8\,(\mathrm{CH_3CHO})\,(\mathrm{O_2})}{k_3\,(\mathrm{C_3H_6})}+\frac{k_2\,[k_0\,(\mathrm{C_3H_6})\,(\mathrm{O_2})+k_8\,(\mathrm{CH_3CHO})\,(\mathrm{O_2})]}{k_{11}k_3\,(\mathrm{C_3H_6})},$$

где k_i — константы соответствующих реакций.

Напишем выражение для образования и расходования ацетальдегида

$$\frac{d\,(\mathrm{CH_3CHO})}{dt}=k_3\,(\mathrm{C_3H_6})\,(\mathrm{\dot{C}H_2CHO})-k_8\,(\mathrm{CH_3CHO})\,(\mathrm{O_2})-2k_{10}\,(\mathrm{CH_3CHO})^2(\mathrm{O_2}).\quad(8)$$

Начиная с момента максимума скорости реакции, $\frac{d\,(\mathrm{CH_3CHO})}{dt}$ становится равным нулю: (9)

$$\frac{d\,(\mathrm{CH_3CHO})}{dt}=k_3\,(\mathrm{C_3H_6})\,(\mathrm{\dot{C}H_2CHO})-k_8\,(\mathrm{CH_3CHO})\,(\mathrm{O_2})-2k_{10}\,(\mathrm{CH_3CHO})^2\,(\mathrm{O_2})=0.$$

Подставляем в уравнение (9) значения для $(\dot{C}H_2CHO)$. Тогда, пренебрегая скоростью зарождения по сравнению со скоростью разветвления, получаем

$$(\mathrm{CH_3CHO})=\frac{k_2k_8}{2k_{11}k_{10}},$$

т. е. ацетальдегид, начиная с момента максимума скорости реакции, не изменяется далее до самого конца реакции.

Образование и расходование НСНО выражается следующим уравнением:

$$\frac{d\,(\mathrm{HCHO})}{dt} = k_2\,(\mathrm{C_3H_5O\dot{O}}) + 2k_5\,(\mathrm{\dot{C}_2H_3})\,(\mathrm{O_2}) - 2k_9\,(\mathrm{H\dot{C}HO})^2\,(\mathrm{O_2}).$$

Начиная с момента максимума скорости реакции $t_\text{м}$ и до конца реакции $t_\text{к}$, изменение концентрации НСНО становится равным нулю:

$$\frac{d\,(\mathrm{HCHO})}{dt} = k_2\,(\mathrm{C_3H_5O\dot{O}}) + 2k_5\,(\mathrm{\dot{C}_2H_3})\,(\mathrm{O_2}) - 2k_9\,(\mathrm{HCHO})^2\,(\mathrm{O_2}) = 0. \qquad (10)$$

Подставляем значения $(\mathrm{C_3H_5O\dot{O}})$ и $(\mathrm{\dot{C}_2H_3})$ в уравнение (10). Пренебрегая скоростью зарождения по сравнению со скоростью разветвления, получаем:

$$(\mathrm{HCHO}) = \sqrt{\frac{k_8}{2k_9k_{11}}\,(\mathrm{CH_3CHO})\left(1 + \frac{2k_4}{k_2}\,\beta\right)k_2}, \qquad (11)$$

где $\beta = \dfrac{1}{1 + (k_7\,/\,k_5)\,(\mathrm{C_3H_6})\,/\,(\mathrm{O_2})}$.

Мы видим, что концентрация (НСНО) зависит от концентрации $(\mathrm{CH_3CHO})$, отношения $\dfrac{(\mathrm{C_3H_6})}{(\mathrm{O_2})}$ и отношения $\dfrac{k_4}{k_2}$. Последнее, как мы приняли в схеме, равно отношению

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{1-0{,}525}{0{,}525} = 0{,}905.$$

Подставляя в уравнение (11) значения $(\mathrm{CH_3CHO})$, $\dfrac{(\mathrm{C_3H_6})}{(\mathrm{O_2})}$ и $\dfrac{k_4}{k_2} = 0{,}905$, получаем.

1) В верхнетемпературной области:

а) момент максимума скорости реакции ($t_\text{м}$)

$$(\mathrm{HCHO}) = \sqrt{\frac{k_8k_2}{2k_9k_{11}}\,12{,}3\,(1 + 2\cdot 0{,}905\cdot 0{,}487)} = 4{,}8\sqrt{A},$$

где $A = \dfrac{k_8k_2}{2k_9k_{11}}$;

б) конец реакции ($t_\text{к}$)

$$(\mathrm{HCHO}) = \sqrt{A}\,\sqrt{13{,}5\,(1 + 1{,}81\cdot 0{,}24)} = 4{,}4\sqrt{A}.$$

2) В холоднопламенной области:

а) момент максимума скорости реакции ($t_\text{м}$)

$$(\mathrm{HCHO}) = \sqrt{A}\,\sqrt{12\,(1 + 1{,}81\cdot 0{,}525)} = 4{,}83\sqrt{A};$$

б) конец реакции ($t_\text{к}$)

$$(\mathrm{HCHO}) = \sqrt{A}\,\sqrt{12{,}3\,(1 + 1{,}81\cdot 0{,}27)} = 4{,}28\sqrt{A}.$$

Таким образом, в случае формальдегида постоянство сохраняется с точностью до 8—11%.

Приносим свою глубокую благодарность В. Н. Кондратьеву за неизменное внимание, помощь и содержательные дискуссии.

ВЫВОДЫ

1. Предложена радикально-цепная схема окисления пропилена, согласно которой образующийся на начальной стадии аллильный радикал

C_3H_5, присоединяя кислород, превращается в перекисный радикал C_3H_5OO. Распад последнего происходит по двум путям: во-первых, на формальдегид и радикал ацетальдегида (превращающийся далее в ацетальдегид); во-вторых, на H_2O, CO и радикал C_2H_3. Последний либо превращается в этилен, либо, реагируя с кислородом, дает формальдегид и радикал HCO, превращающийся затем в формальдегид.

2. Показано совпадение рассчитанных по схеме и аналитически определенных некоторых стабильных продуктов реакции.

3. Из предложенной схемы выведен экспериментально найденный факт постоянства количеств альдегидов, начиная с момента максимума скорости реакции.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
28.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, Журн. физич. химии, 27, 341, 1953.
2. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, Журн. физич. химии, 27, 631, 1953.
3. M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75, 1950.
4. M. Szwarc, Journ. Chem. Phys., 17, 284, 1949.
5. A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., 42, 269, 1946.
6. C. F. Cullis, C. N. Hinshelwood, Disc. Farad. Soc., The labile molecule, 2, 111, 117, 1947.
7. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 20, 673, 1951.

ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА, СОДЕРЖАЩЕЙ ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ

В. Л. Бонч-Бруевич

В предыдущей работе [1] был изложен новый метод расчета электронных уровней атомов и молекул, адсорбированных на поверхности ионного кристалла. Задача была сведена к решению уравнения *:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\partial^2}{\partial (q_i^x)^2}+\frac{\partial^2}{\partial (q_i^y)^2}\right]-\sum_{i,A}\frac{z_A e^2}{\varepsilon}\frac{1}{\sqrt{(q_i^x-R_A^x)^2+(q_i^y-R_A^y)^2+(R_A^z)^2}}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\sum_{i\neq k}^{N}\frac{e^2}{\varepsilon\sqrt{(q_i^x-q_k^x)^2+(q_i^y-q_k^y)^2}}-E\right\}\chi(q_1^x,\ldots,q_N^y)=0. \qquad \text{(I—15)}$$

Здесь i и k — номера электронов; N — общее число электронов в системе; z_A — заряд (в единицах заряда электрона) A-го адсорбированного атома (или дефекта структуры); $\varepsilon=\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2}$, ε_1 и ε_2 — диэлектрические проницаемости, соответственно, адсорбента и газовой фазы; μ — эффективная масса электрона в поверхностной зоне проводимости кристалла-адсорбента; R_A^x, R_A^y, R_A^z — координаты A-го дефекта (поверхность кристалла выбрана в качестве плоскости $z=0$, оси x и y совпадают с лежащими в плоскости $z=0$ главными осями кристалла); q_i^x, q_k^y, ... — вспомогательные непрерывные переменные. Найдя решение уравнения (I—15), следует затем положить $q_i^x=g_i^x, \ldots$, где g_i^x, g_i^y — координаты положительных ионов поверхностного слоя решетки. Тогда функции $\chi(g_1^x,\ldots,g_N^y)$ представят собой коэффициенты разложения волновой функции системы электронов ψ по некоторой системе «квазиатомных» функций. Собственные значения уравнения (I—15) представляют собой отсчитываемые от дна поверхностной зоны проводимости возможные значения энергии электронов (параметрически зависящие от координат ядер и прочих дефектов). При этом дискретные значения E $(E<0)$ соответствуют локальным уровням, а непрерывный спектр отвечает нижней части зоны проводимости (вся зона выпадает из рассмотрения благодаря использованию метода эффективной массы).

Потенциальная энергия атомных остовов адсорбированных атомов получится добавлением к E энергии взаимодействия остовов друг с другом и с решеткой. Благодаря квазиклассичности движения адсорбированных атомов решать волновое уравнение с такой потенциальной энергией не придется. Достаточно будет оценить разность потенциальных энергий в различных электронных состояниях системы.

Таким образом вычисление электронных уровней сложной гетерогенной системы сводится к более простой «квазигомогенной» задаче. В работе [1] исследовался случай атома с одним или двумя валентными электронами, адсорбированного на поверхности без дефектов.

В настоящей работе будет рассмотрена хемосорбция атомов с одним валентным электроном на поверхности, содержащей электроположительные дефекты, а также хемосорбция молекулы H_2. К числу дефектов интересующего нас типа относятся, например, пустые металлоидные узлы, междоузельные металлические ионы и т. д.

Атом с одним валентным электроном, адсорбированный на поверхности с электроположительными дефектами

Естественно считать поверхностную концентрацию дефектов малой по сравнению с концентрацией регулярных ионов решетки. (В противном

* Формулы работы [1] приводятся здесь под теми номерами, которые они имеют в [1] с добавлением цифры I.

случае само понятие «дефект» теряет смысл, и следует говорить уже о некоторой смешанной фазе.) Поэтому можно рассматривать адсорбцию вблизи одного дефекта независимо от всех остальных. Кроме того, как и в [1], мы будем пока пренебрегать взаимодействием электронов проводимости с электронами локальных уровней (концентрация первых в ионном кристалле мала). Таким образом, нужно рассматривать только одно- и двухэлектронную задачи; первая соответствует адсорбции атома вблизи «свободного» дефекта, вторая — вблизи дефекта, уже «захватившего» один из электронов решетки (напомним, что положительно заряженный дефект сам по себе создает локальные уровни). Уравнение (I—15) в этих случаях принимает вид (для простоты мы считаем дефект заряженным однократно:

а) в одноэлектронной задаче

$$\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)-\frac{1}{\sqrt{r^2+b_1^2}}-\frac{1}{\sqrt{r^2+b_2^2}}-\lambda\right\}\chi=0; \qquad (1)$$

б) в двухэлектронной задаче

$$\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r_a^2}+\frac{1}{r_a}\frac{\partial}{\partial r_a}+\frac{1}{r_a^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi_a^2}+\frac{\partial^2}{\partial r_b^2}+\frac{1}{r_b}\frac{\partial}{\partial r_b}+\frac{1}{r_b^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi_b^2}\right)-\right.$$
$$\left.-\frac{1}{\sqrt{r_a^2+b_1^2}}-\frac{1}{\sqrt{r_a^2+b_2^2}}-\frac{1}{\sqrt{r_b^2+b_1^2}}-\frac{1}{\sqrt{r_b^2+b_2^2}}+\frac{1}{r_{ab}}-\lambda\right\}\chi=0. \qquad (2)$$

Здесь введены обозначения (I—28)—(I—30):

$$r=\sqrt{x^2+y^2};\quad \varphi=\operatorname{arctg}\frac{y}{x};\quad r_{ab}=\sqrt{(x_a-x_b)^2+(y_a-y_b)^2};\quad x=\frac{q^x}{a_0};$$
$$y=\frac{q^y}{a_0};\quad b_i=\frac{R^z_{A_i}}{a_0};\quad \lambda=\frac{E}{E_0};\quad a_0=\frac{\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2};\quad E_0=\frac{e^2}{\varepsilon a_0}. \qquad (3)$$

Индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к дефекту поверхности и атомному остову адсорбированного атома, a и b — к первому и второму электрону.

Приближенное решение уравнений (1) и (2) может быть получено обычным методом Гайтлера — Лондона, коль скоро известно решение задачи об одном и двух электронах в поле одного центра (только дефекта или только адсорбированного атома). Введем следующие обозначения: $E_0\lambda_1$ — собственное значение энергии одного электрона в поле дефекта поверхности (как показано в [1], $\lambda_1=-2$); $E_0\lambda_2$ — собственное значение энергии одного электрона в поле атомного остова адсорбированного атома ($\lambda_2(b)$ дается табл. 1 работы [1]); $E_0\lambda_{\rm I}$ — собственное значение энергии двух электронов, локализованных вблизи дефекта ($\lambda_{\rm I}=-2{,}93$, см. [1]).

Соответствующие собственные функции, как показано в [1], имеют вид:

$$\begin{aligned}\chi_i&=N_i e^{-\sqrt{-2\lambda_i}\,r_i}\quad (i=1,\ 2)\\ \chi_{\rm I}&=N_{\rm I} e^{-\sqrt{-\lambda_{\rm I}}\,(r_{1a}+r_{1b})}\end{aligned} \qquad (4)$$

(N_1, N_2, $N_{\rm I}$ — нормирующие множители).

Заметим, что, как показано в [1], $|\lambda_1|>|\lambda_2|$ (локальные уровни, обусловленные дефектом поверхности, лежат заметно глубже, чем связанные с адсорбированным атомом). Учитывая это обстоятельство и предполагая для простоты, что $|\lambda_1|\gg|\lambda_2|$, получаем для основного состояния системы с одним и двумя электронами:

а) один электрон

$$\lambda = \lambda_1 - C_1 \tag{5}$$

где

$$C_1 = \frac{4\,|\lambda_1|}{\pi} \int \frac{e^{-2\sqrt{-2\lambda_2}\,r_1}}{\sqrt{r_2^2 + b^2}}\, r_1\, dr_1\, d\varphi_1; \tag{6}$$

б) два электрона

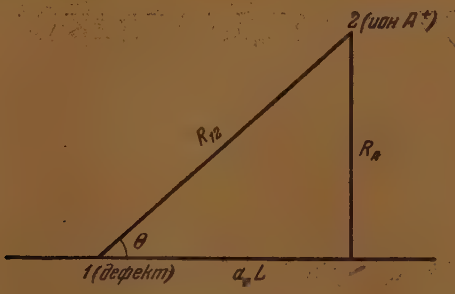
$$\lambda = \lambda_{\rm I} - 2C_2, \tag{7}$$

$$C_2 = \frac{2\,|\lambda_{\rm I}|}{\pi} \int \frac{e^{-2\sqrt{-\lambda_{\rm I}}\,r_1}}{\sqrt{r_2^2 + b^2}}\, r_1\, dr_1\, d\varphi_1. \tag{8}$$

Обратимся к вычислению интегралов C_1 и C_2. Когда адсорбированный атом находится непосредственно над дефектом ($L = 0$; рис. 1), мы имеем

$$\begin{aligned} C_1 &= 8\pi b\,\{\Omega_1(2\,|\lambda_1|\,b) - Y_1(2\,|\lambda_1|\,b)\}; \\ C_2 &= 5{,}86\,\pi b\,\{\Omega_1(3{,}42b) - Y_1(3{,}42b)\}, \end{aligned} \tag{9}$$

где Ω_1 — функция Ломмеля 1-го порядка, Y_1 — функция Бесселя 2-го рода 1-го порядка.



При $L \neq 0$ достаточно ограничиться случаем

$$2{,}93\sqrt{b^2 + L^2} \gg 1. \tag{10}$$

Тогда получается

$$C_1 = \frac{\sin\theta}{b}\left\{1 - \frac{3}{16}\frac{\sin^2\theta}{b^2}\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right) + O\left(\frac{\sin^4\theta}{16b^4}\right)\right\}; \tag{11}$$

$$C_2 = \frac{\sin\theta}{b}\left\{1 - 0{,}256\,\frac{\sin^2\theta}{b^2}\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\theta\right) + O\left(\frac{\sin^4\theta}{8{,}6b^4}\right)\right\}. \tag{12}$$

Величину b, в соответствии со сказанным выше, следует считать заданной (для данной системы); L же определяется из условия минимальности энергии. Полную потенциальную энергию системы W получим, добавляя к (5) и (7) энергию взаимодействия атомного остова адсорбированного атома с решеткой (в том числе и с дефектом)

$$U(R_A) = \frac{\sin\theta}{b} + U_{\text{пол.}} + U_{\text{р}} \tag{13}$$

(мы выражаем U в единицах E_0). Здесь $U_{\text{пол.}}$ — энергия, обусловленная поляризацией атомного остова адсорбированного атома в поле дефекта; $U_{\text{р}}$ — энергия взаимодействия атомного остова с ионами решетки.

Последняя величина, строго говоря, отлична от энергии взаимодействия атомного остова с идеальной решеткой ($U_{\text{ид. р}}$), так как могут иметь

место локальные искажения поля решетки вблизи дефекта. Однако надежно оценить эффект этих искажений очень трудно, поэтому для первой ориентировки представляется наиболее разумным пренебречь ими. В «одноэлектронном» случае это даже удастся оправдать, ибо, как будет видно из дальнейшего, при этом адсорбированному атому выгодно находиться не непосредственно над дефектом, а на некотором (хотя и небольшом расстоянии от него; локальные же искажения, о которых идет речь, очевидно, быстро убывают с увеличением расстояния от дефекта.

Энергия поляризации $U_{\text{пол.}}$ по порядку величины составляет

$$\frac{\alpha}{\varepsilon a_0^3}\,\frac{\sin^4\theta}{b^4},$$

где α — поляризуемость атомного остова адсорбированного атома. Заметим, что эта величина мала по сравнению со вторым членом в (11). В самом деле, для оценки можно положить $\alpha \approx 10^{-24}$ см^3, $\varepsilon = 5$, $R_A a_0^2 \approx 10^{-23}$ см^3. Таким образом отношение названных величин составляет

$$\frac{16\alpha \sin\theta}{3\varepsilon R_A a_0^2} \lesssim 0{,}1.$$

Учитывая все сказанное, легко усмотреть, что в «одноэлектронном» случае энергия W_1 имеет минимум, когда

$$L \approx 2b. \tag{14}$$

При этом

$$W_1 = -2 - \frac{0{,}004}{b^3} + U_{\text{пол.}} + U_{\text{ид. р}}. \tag{15}$$

В «двухэлектронном» же случае наивыгоднейшее значение $L \approx 0$, и мы получаем

$$W_2 = -2{,}93 + \frac{1}{b} - 36{,}7\,\{\Omega_1(3{,}42\,b) - Y_1(3{,}42b)\} + U_{\text{пол.}} + U_{\text{ид. р}}. \tag{16}$$

В нашем приближении, когда равновесное расстояние определяется только соответствующими ионными радиусами, величины $U_{\text{пол.}}$ и $U_{\text{ид. р}}$ в (15) и (16) одинаковы. В формулах (15) и (16) мы опустили для краткости энергию взаимодействия атомных остовов друг с другом, которая, как будет видно из дальнейшего, играет в данном случае роль просто аддитивной константы.

К вопросу о природе адсорбционных активных центров

В состояниях с энергиями (15) и (16) адсорбированный атом связан с дефектом, находясь на некотором не слишком далеком расстоянии от него. Сравним теперь (15) и (16) с энергиями «диссоциированных» состояний, в которых связь адсорбированного атома с дефектом отсутствует. Обратимся сначала к «одноэлектронному» случаю. Очевидно, из всех «диссоциированных» состояний энергетически наиболее выгодно такое, в котором электрон остается локализованным близ дефекта, а адсорбированный атом A уходит от него, превращаясь в физически адсорбированный ион A^+. Энергия системы в этом состоянии, $W_{\text{дисс.}}$, на основании (I—22) и всего сказанного выше, имеет вид (в единицах E_0):

$$W_{\text{дисс.}} = -2 + U_{\text{ид. р}}, \tag{17}$$

и, следовательно, «энергия диссоциации», необходимая для удаления атома от дефекта, составляет

$$\Delta_1 = (W_{\text{дисс.}} - W_1)\,E_0 = \frac{0{,}004e^2a_0^2}{\varepsilon D_A^3} \sim 20 \text{ кал/моль (для MgO)} \tag{18}$$

(мы перешли к обычным единицам энергии и ввели обозначение D_A для равновесного расстояния R_A между атомом и решеткой).

Итак, положительно заряженные дефекты поверхности играют роль «активных центров» для адсорбции водородоподобных атомов: теплота адсорбции на них больше, чем на «чистой» поверхности. Это, однако, еще очень «слабые» активные центры — выигрыш теплоты адсорбции на них крайне мал (меньше kT при комнатной температуре). Они становятся «сильными», захватив электрон из зоны проводимости адсорбента. В самом деле, тогда получается состояние с двумя локализованными электронами; сравнивая (15) и (16), легко видеть, что теплота адсорбции при этом увеличивается по сравнению с «одноэлектронным» случаем приблизительно на

$$-\frac{e^2}{\varepsilon}\left(\frac{0{,}93}{a_0} + \frac{1}{D_A}\right) \simeq 20 \div 30 \text{ ккал/моль (для MgO)}.$$

Таким образом, электроположительный дефект поверхности, близ которого уже локализован один из электронов решетки, представляет собой настоящий активный центр, способствующий значительному увеличению теплоты адсорбции.

Нетрудно убедиться, что состояние (16) действительно является энергетически наивыгоднейшим из всех возможных в рассматриваемой системе состояний с двумя локализованными электронами. Оно может, однако, оказаться неустойчивым относительно «трехэлектронного» перехода, когда из поверхностной зоны проводимости «вытягивается» еще один электрон, и получаются химически адсорбированный вдали от дефекта атом A и дефект, близ которого локализованы два электрона (иначе говоря, дефект, «захвативший» уже два электрона решетки, может и не быть активным центром). В самом деле, энергия этого последнего состояния имеет вид:

$$W_3 = -2{,}93 + \lambda_2(b) + U_{\text{ид. р}}, \tag{19}$$

и для разности энергий $\Delta_2 = W_3 - W_2$ мы получаем

$$\Delta_2 = \lambda_2(b) - \frac{1}{b} + 36{,}7b\{\Omega_1(3{,}42b) - Y_1(3{,}42b)\}. \tag{20}$$

Величина Δ_2 оказывается индефинитной, а именно

$$\begin{aligned} &\Delta_2 > 0, \text{ если } D_A > D_A^c \\ &\Delta_2 < 0, \text{ если } D_A < D_A^c, \end{aligned} \tag{21}$$

где

$$D_A^c \approx 0{,}4\frac{\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2}.$$

Таким образом оказываются возможными два существенно различных типа адсорбции. При «больших» ионных радиусах (таких, что $D_A > D_A^c$) состояние с энергией (16) оказывается вообще наивыгоднейшим. Попадая на поверхность, атом вступает в «квазихимическую» * связь с дефектом независимо от того, сколько электронов — один или два — уже имеется на последнем.

Если на дефекте до адсорбции уже находились два электрона, то один из трех участвующих электронов переходит в зону проводимости. Число активных центров при этом не зависит от температуры и определяется исключительно «биографией» образца.

* Мы говорим «квазихимическую», дабы подчеркнуть, что получающееся соединение не имеет, вообще говоря, ничего общего с соответствующим веществом в газовой фазе.

При «малых» ионных радиусах (таких, что $D_A < D^c_A$) состояние с энергией W_2 неустойчиво относительно диссоциации, при которой из зоны проводимости «вытягивается» еще один электрон. Иначе говоря, попадая на поверхность, атом вступает в «квазихимическую» связь с дефектом лишь в том случае, когда этот последний занят только одним электроном (или вообще свободен). Дефекты, занятые двумя электронами, в этом случае отнюдь не являются активными центрами; наоборот, на занятых ими участках поверхности адсорбция невыгодна. Следовательно, число активных центров оказывается функцией температуры и других параметров, влияющих на распределение электронов в решетке. Дело обстоит формально так же, как и в случае так называемого «теплового беспорядка» [2], когда число дефектов (каждый из которых является активным центром) зависит от температуры. По существу, однако, между этим случаем и нашим имеется глубокая разница: в рассматриваемой здесь системе **число** дефектов само по себе остается постоянным, но **свойства** их меняются с температурой.

Заметим, что зависимость числа активных центров от температуры в рассматриваемой системе отнюдь не обязательно связана с неоднородностью поверхности по теплотам адсорбции, как это могло бы показаться на первый взгляд. В самом деле, если теплота адсорбции на «чистой» поверхности достаточно мала (т. е. адсорбция происходит практически только на дефектах), а «электронное» равновесие устанавливается достаточно быстро, то рассматриваемая поверхность будет адсорбировать, как однородная (с теплотой адсорбции, определяющейся энергией двухэлектронной связи W_2). Этого, однако, нельзя сказать об энергии активации хемосорбции. В самом деле, скорость адсорбции на дефектах, уже захвативших электрон или еще свободных (т. е. скорость образования одно- и двухэлектронной связи), вообще говоря, различна. В то же время соотношение между числом дефектов, занятых одним электроном (N_1) или свободных (N_0), само экспоненциально зависит от температуры: $\frac{N_0}{N_1} = e^{-2E_0/kT}$, где E_0 дается формулой (3). Поэтому дело обстоит так, как если бы поверхность была неоднородна по энергиям активации. В частности, даже в отсутствие истинного активационного барьера в уравнении для скорости адсорбции все равно присутствует высокотемпературная часть, характеризующаяся энергией активации $2E_0$ (≈ 40 ккал/моль для MgO).

Очень важно, что и низкотемпературная адсорбция в данном случае также является химической по своей природе. Это заставляет с осторожностью относиться к обычному разделению адсорбции на физическую и химическую только на том основании, что один из видов адсорбции не требует энергии активации *.

Молекула H_2 на поверхности без дефектов

Энергетические уровни молекулы H_2, адсорбированной на поверхности без дефектов, определяются из уравнения (2). Предполагая для определенности, что оба атома H находятся на одном и том же расстоянии от поверхности, мы получаем формально такую же задачу, что и задача о молекуле водорода в газовой фазе. Энергия основного состояния системы, W, приближенно дается формулой обычного типа:

$$W = E_0 \left\{ 2\lambda_2 - \frac{2(AS + C) - C_e - A_e}{1 + S^2} \right\} + \frac{e^2}{\varepsilon R_{12}} + U_{\text{нд. р}}, \tag{23}$$

* Сказанное, конечно, не означает, что мы рассматриваем всякую адсорбцию как химическую. Мы утверждаем лишь (вслед за Ф. Ф. Волькенштейном [2]), что понятия активированная и химическая адсорбция отнюдь не равнозначны.

где

$$A = N_2^2 \int \frac{e^{-\sqrt{-2\lambda_2}\,(r_1+r_2)}}{\sqrt{r_1^2+b^2}}\,d\tau; \quad C = N_2^2 \int \frac{e^{-2\sqrt{-2\lambda_2}\,r}}{\sqrt{r_2^2+b^2}}\,d\tau;$$

$$C_e = N_2^4 \int e^{-2\sqrt{-2\lambda_2}\,(r_{1a}+r_{2b})} \frac{d\tau_a d\tau_b}{r_{ab}}; \quad S = N_2^2 \int e^{-\sqrt{-2\lambda_2}\,(r_1+r_2)}\,d\tau; \qquad (24)$$

$$A_e = N_2^4 \int e^{-\sqrt{-2\lambda_2}\,(r_{1a}+r_{1b}+r_{2a}+r_{2b})} \frac{d\tau_a d\tau_b}{r_{ab}}.$$

Следует иметь в виду, что сходство полученных соотношений с формулой Гайтлер — Лондона — чисто формальное. Фактически (как это было совершенно очевидно заранее) величины A, C, S имеют у нас совершенно другие значения. Следовательно, химически адсорбированная молекула не имеет, вообще говоря, ничего общего с газовой фазой. У нее другая система уровней *, другие физические характеристики (например, поляризуемость). Поэтому всякие попытки вычислить, например, теплоту адсорбции только на основании данных о спектрах молекул в газовой фазе [4] представляются заранее обреченными на неудачу, а результаты их кажутся лишенными сколько-нибудь серьезного теоретического значения.

На основании (23) и (24) трудно сделать какие-либо определенные выводы относительно диссоциации молекулы H_2 на «чистой» поверхности, ибо взаимодействие ядер с решеткой в данном случае, вообще говоря, не то, что при адсорбции атомов. Зато, повидимому, не подлежит сомнению диссоциация молекулы H_2, адсорбированной на поверхности с электроположительными дефектами. В самом деле, вычисляя интегралы (24) и сравнивая (23) и (12), нетрудно убедиться, что энергия системы понижается, когда молекула диссоциирует и каждый из атомов «двухэлектронно» связывается с одним из дефектов.

Выводы

Суммируя все сказанное выше, приходим к следующим выводам:

1. Любой положительно заряженный дефект поверхности в принципе представляет собой активный центр для хемосорбции водородоподобных атомов **.

2. Имеются два типа связи хемосорбированного атома с поверхностью (соответственно локализации одного или двух электронов вблизи дефекта и адсорбированного атома). Первый дает лишь ничтожный выигрыш теплоты адсорбции по сравнению с чистой поверхностью; второй ведет к значительному повышению теплоты адсорбции ($\approx$20—30 ккал/моль для MgO).

3. При определенных условиях (достаточно малые ионные радиусы) число активных центров оказывается зависящим от температуры (при постоянстве общего числа дефектов). Это приводит к эффективной неоднородности поверхности по энергиям активации (при постоянстве теплоты адсорбции), а также и к ряду других следствий, ранее изученных в общем виде Ф. Ф. Волькенштейном [2].

4. Молекула H_2, будучи адсорбирована на поверхности с электроположительными дефектами, диссоциирует на атомы, каждый из которых присоединяется к одному из дефектов.

* Ср. известные исследования акад. А. Н. Теренина по спектрам поглощения химически адсорбированных молекул [3].

** Это, однако, отнюдь не означает, что все такие дефекты одинаково эффективны при адсорбции. Дело в том, что активный центр должен быть прежде всего устойчив; дефекты же типа пустых узлов легко могут продиффундировать с поверхности в объем адсорбента и, таким образом, окажутся потерянными для адсорбции.

5. Физические и химические свойства хемосорбированных атомов и молекул, вообще говоря, отнюдь не совпадают со свойствами соответствующих веществ в газовой фазе.

Пользуюсь случаем выразить свою глубокую благодарность Ф. Ф. Волькенштейну за руководство работой и обсуждение результатов.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
22.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Бонч-Бруевич, Журн. физ. химии, 27, 972, 1953.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, вып. VII, стр. 360, Изд-во АН СССР, 1949.
3. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947.
4. С. Глэсстон, К. Лэйдлер и Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИИЛ, 1948.

АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ВОДЫ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

Е. И. Ахумов и Н. С. Спиро

Как было нами показано ранее [1], изменение коэффициента Рауля

$$r = \frac{c}{P_0 - \pi}, \qquad (1)$$

для двухкомпонентных растворов на большом интервале концентраций отвечает следующим закономерностям:

для изотермы ($T = \mathrm{const}$):

$$r = r_0 + \rho c, \qquad (2)$$

для изоконцентраты ($c = \mathrm{const}$):

$$r = \exp\left(\frac{a}{T} + b\right), \qquad (3)$$

для политермы:

$$r = \exp\left(\frac{a_0}{T} + b_0\right) + c\exp\left(\frac{\alpha}{T} + \beta\right), \qquad (4)$$

где c — концентрация раствора в молях (или граммах) на M молей (или граммов) растворителя, P_0 и π — давление насыщенного пара над чистым растворителем и раствором, T — абсолютная температура, а остальные величины — постоянные.

В нашей статье рассматривается вопрос об активности и коэффициенте активности воды в двухкомпонентных растворах, которые могут быть вычислены при помощи уравнений (1)—(4).

Изотерма активности воды

По Льюису [2], относительная активность воды a в растворе определяется по уравнению:

$$a = \frac{\pi}{P_0}, \qquad (5)$$

где P_0 и π — давления насыщенного пара над чистым растворителем и над раствором с концентрацией c.

Комбинируя уравнения (1) и (2), имеем

$$\pi = P_0 - \frac{c}{r_0 + \rho c}. \qquad (6)$$

Поэтому из уравнений (5) и (6) следует

$$a = 1 - \frac{c}{(r_0 + \rho c) P_0}, \qquad (7)$$

которое можно представить в виде:

$$\frac{1}{1-a} = \rho P_0 + \frac{r_0 P_0}{c}. \qquad (8)$$

Уравнение (8) показывает, что между величинами $\frac{1}{c}$ и $\frac{1}{1-a}$ для изотермы существует линейная зависимость.

Как было нами показано ранее [1], уравнение (6) вполне согласуется с фактическими данными. Этим доказывается справедливость уравнения (7), которое следует из уравнения (6) делением обеих его частей на постоянную величину P_0 (при $T = \text{const}$).

Изоконцентрата активности воды

Так как величина P_0 изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$P_0 = \exp\left(\frac{A_0}{T} + B_0\right), \tag{9}$$

а для величины π при $c = \text{const}$ существует аналогичная закономерность [1]:

$$\pi = \exp\left(\frac{\alpha}{T} + \beta\right), \tag{10}$$

то из уравнений (5), (9) и (10) находим

$$a = \exp\left(\frac{A}{T} + B\right), \tag{11}$$

где A и B — постоянные.

Уравнение (11), к которому Льюис [2] пришел другим путем, устанавливает зависимость изменения активности воды от температуры, по-

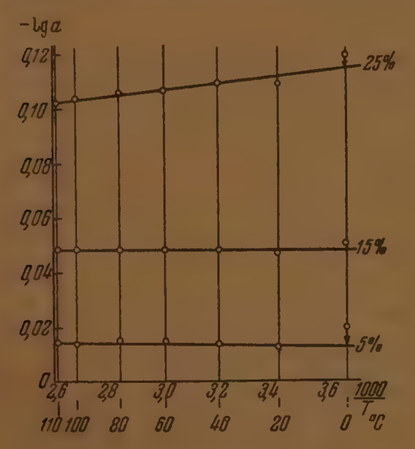


Рис. 1. Активность воды в растворах $NaCl — H_2O$

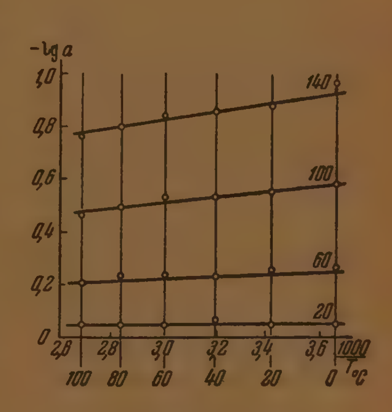


Рис. 2. Активность воды в растворах $LiBr — H_2O$

казывая, что для изоконцентраты между величинами $\ln a$ и $\frac{1}{T}$ существует линейная зависимость. В качестве примеров, иллюстрирующих справедливость уравнения (11) для растворов высоких концентраций, приведены данные для двойных систем $NaCl — H_2O$ и $LiBr — H_2O$.

Данные для 5, 15 и 25% водных растворов хлорида натрия в температурном интервале 0—110° С [3], из которых вычислены по уравнению (5) значения активностей воды, показывают (рис. 1), что активность воды изменяется с температурой, следуя уравнению (11).

Данные для водных растворов бромида лития с концентрациями 20, 60, 100 и 140 г на 100 г воды в температурном интервале 0—100° С [3], из которых вычислены активности воды, также показывают (рис. 2), что закономерность, представленная уравнением (11), действительно имеет место.

Политерма активности воды

Из уравнений (1) (4) и (9) следует

$$\pi = \exp\left(\frac{A_0}{T} + B_0\right) - \frac{c}{\exp\left(\frac{a_0}{T} + b_0\right) + c\exp\left(\frac{\alpha}{T} + \beta\right)}, \tag{12}$$

которое позволяет вычислить давление насыщенного пара растворителя над раствором для различных концентраций и температур. Поэтому из уравнений (5), (9) и (12) находим

$$a = 1 - \frac{c\exp\left(-\frac{A_0}{T} - B_0\right)}{\exp\left(\frac{a_0}{T} + b_0\right) + c\exp\left(\frac{\alpha}{T} + \beta\right)}. \tag{13}$$

Уравнение (13) устанавливает функциональную зависимость активности воды в двухкомпонентной системе от температуры и концентрации раствора. Действительно, при T = const уравнение (13) приводится к виду (7), а при c = const, после преобразований, — к виду (11). Так как уравнения (7) и (11) справедливы каждое в отдельности, то это подтверждает правильность уравнения (13).

Изотерма коэффициента активности воды

Как было показано выше, давление насыщенного пара растворителя над раствором в зависимости от его концентрации следует уравнению (6). Если бы раствор был идеальным, то давление насыщенного пара растворителя над раствором могло быть вычислено по уравнению

$$\pi' = P_0\frac{M}{c+M}, \tag{14}$$

т. е. оно было бы пропорционально молярной доле растворителя в растворе.

Так как по Льюису [2] коэффициент активности воды в растворе определяется по уравнению

$$\gamma = \frac{\pi}{\pi'}, \tag{15}$$

то из уравнений (6), (14) и (15) следует

$$\gamma = \frac{P_0 - \frac{c}{r_0 + \rho c}}{P_0\frac{M}{c+M}}, \tag{16}$$

т. е. изотерма коэффициента активности воды является сложной нелинейной функцией концентрации раствора.

Проанализируем уравнение (16).

а) $\gamma = 1$.

Коэффициент активности воды может быть равен единице при $\pi = \pi'$, т. е. когда

$$P_0 - \frac{c}{r_0 + \rho c} = P_0\frac{M}{c+M}, \tag{17}$$

что приводит к уравнению:

$$(\rho P_0 - 1)c^2 + (r_0P_0 - M)c = 0, \tag{18}$$

которое выполняется при двух значениях концентраций:

$$c^{(1)} = 0,$$
$$c^{(2)} = \frac{M - r_0 P_0}{\rho P_0 - 1}. \qquad (19)$$

Первое из них отвечает стандартному состоянию, а второе — особому состоянию, определяемому природой компонентов, слагающих раствор. Это приводит к заключению, что зависимость коэффициента активности растворителя от концентрации растворенного вещества может иметь экстремум в интервале концентраций от 0 до $c^{(2)}$. Так как активности, а следовательно и коэффициенты активностей растворителя и растворенного вещества, связаны между собою дифференциальным соотношением (27), то наличие экстремума у одного компонента указывает на необходимость экстремального значения коэффициента активности и для другого компонента.

Данные для системы $HCl - H_2O$ иллюстрируют сказанное.

По расчетам Льюиса [2], коэффициент активности хлористого водорода при 25° C имеет минимум $\gamma = 0{,}762$ при $c = 0{,}5$ проходит через $\gamma = 1$ между $c = 1$ и $c = 2$ и далее быстро возрастает, достигая значения $\gamma = 43{,}2$ при $c = 16$.

Как следует из экспериментальных данных [8], для изотермы 25° C коэффициент активности воды (рис. 3) имеет, наоборот, максимум $\gamma = 1{,}04$ при $c = 2$, проходит через $\gamma = 1$ при $c = 4{,}6$ и далее быстро убывает, достигая значения $\gamma = 0{,}285$ при $c = 18{,}28$.

Рис. 3. Коэффициент активности воды в растворах $HCl - H_2O$ (25°C)

б) $\gamma = 0$.

Коэффициент активности воды может быть равен нулю при $\pi = 0$, когда

$$P_0 - \frac{c}{r_0 + \rho c} = 0, \qquad (20)$$

откуда

$$c^{(3)} = \frac{r_0 P_0}{1 - \rho P_0}. \qquad (21)$$

Так как $c^{(3)} > 0$, то это требует выполнения условия:

$$1 - \rho P_0 > 0, \qquad (22)$$

которое для идеальных растворов приводит к соотношению:

$$\rho P_0 = 1, \qquad (23)$$

так как $\pi = \pi' = 0$ при $c = \infty$.

Уравнение (21) показывает, что для реальных растворов коэффициент активности воды может быть равным нулю и при $c < \infty$.

Изоконцентрата коэффициента активности воды

Так как из уравнений (9) и (14) следует

$$\pi' = \frac{M}{c + M} \exp\left(\frac{A_0}{T} + B_0\right), \qquad (24)$$

то поэтому из уравнений (10), (15) и (24), после преобразований, вытекает

$$\gamma = \left(1 + \frac{c}{M}\right) \exp\left(\frac{A}{T} + B\right), \qquad (25)$$

где A и B — те же постоянные, что и в уравнении (11).

Для изоконцентраты предэкспоненциальный множитель в уравнении (25) равен постоянной величине. Следовательно, между величинами $\ln \gamma$ и $\frac{1}{T}$ существует линейная зависимость, так же как и между величи-

нами $\ln a$ и $\frac{1}{T}$ в уравнении (11), и поэтому расчетные данные, приведенные для изоконцентрат активности, полностью подтверждают справедливость уравнения (25).

Политерма коэффициента активности воды

Из уравнений (12), (15) и (24) следует

$$\gamma = \left(1 + \frac{c}{M}\right)\left(1 - \frac{c \exp\left(-\frac{A_0}{T} - B\right)}{\exp\left(\frac{a_0}{T} + b_0\right) + c \exp\left(\frac{\alpha_0}{T} + \beta_0\right)}\right), \qquad (26)$$

которое является уравнением политермы коэффициента активности воды в двухкомпонентных растворах.

При $T = \text{const}$ уравнение (26) приводится к виду (16), а при $c = \text{const}$ — к уравнению (25).

Активность и коэффициент активности растворенного вещества

В двухкомпонентном растворе активности растворителя a и растворенного вещества a_1 связаны между собою соотношением:

$$N d \ln a + N_1 d \ln a_1 = 0, \qquad (27)$$

где N и N_1 — молярные доли растворителя и растворенного вещества:

$$N = \frac{M}{c + M}, \quad N_1 = \frac{c}{c + M}. \qquad (28)$$

Очевидно, нахождение величины a_1 сводится к решению дифференциального уравнения (27).

Например, для определения уравнения изотермы активности растворенного вещества a_1 уравнение (27) принимает вид:

$$M d \ln\left(1 - \frac{c}{(r_0 + \rho c) P_0}\right) + c d \ln a_1 = 0, \qquad (29)$$

которое получилось из комбинации уравнений (7), (27) и (28). Решение уравнения (29) целесообразно осуществить графическим способом, обычно применяемым в термодинамике в подобных случаях. Коэффициент активности γ_1 вычисляется обычным способом из значений активности.

Выводы

1. На основании ранее найденных закономерностей для коэффициента Рауля выведены эмпирические формулы для изменений активности воды в двухкомпонентных растворах для изотерм, изоконцентрат и политерм.
2. Установленные закономерности для активности воды в двухкомпонентных растворах позволяют найти изменения коэффициента активности воды для изотерм, изоконцентрат и политерм.

Ленинград

Поступила
10.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Ахумов и Н. С. Спиро, Журн. общ. химии, 21, 51, 1951; 22, 737, 1952.
2. Г. Льюис и М. Рендалл, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1936, стр. 199.
3. Справ. физ. хим. техн. величин ТЭ, 6, 73, 1931.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ ДВУОКИСЬ ЦИРКОНИЯ — ОКИСЬ МАГНИЯ И ДВУОКИСЬ ЦИРКОНИЯ — ОКИСЬ КАЛЬЦИЯ

А. И. Августиник и Н. С. Анцелевич

Рядом исследований [1—4] было установлено, что двуокись циркония образует твердые растворы при температуре порядка 1700° с CaO, MgO, Sc_2O_3, Y_2O_3, Ce_2O_3 и не образует их с BaO, SrO, ZnO, Al_2O_3. Образующиеся твердые растворы устойчивы при комнатной температуре и имеют кубическую структуру решетки типа CaF_2.

По данным Н. А. Жирновой [3] двуокись циркония образует при высоких температурах с окисью магния твердые растворы двух типов: β-твердый раствор с моноклинической структурой решетки (до 4 мол. % MgO) и α-твердый раствор с кубической структурой решетки (от 13 до 40—43 мол. % MgO).

В литературе имеется диаграмма фазового состояния системы $CaO — ZrO_2$ [4], на которой отмечена область образования твердого раствора окиси кальция в двуокиси циркония, при содержании от 0 до 40 мол. % окиси кальция. Этот твердый раствор также имеет кубическую структуру решетки типа CaF_2. Известны также твердые растворы двуокиси циркония с TiO_2 [5] и с ThO_2 [6].

За последнее время двуокись циркония нашла широкое применение не только в огнеупорной, но и в радиокерамической промышленности, что делает необходимым изучение диэлектрических свойств двуокиси циркония и ее твердых растворов.

В настоящей работе исследовались диэлектрические свойства твердых растворов двуокиси циркония с окисью магния и окисью кальция, а также некоторые их физико-химические свойства.

Состав исходных материалов в весовых процентах приведен в табл. 1, окись магния была взята химически чистой.

Таблица 1

В весовых процентах

Наименование материала	Потери при прокаливании	SO_3	Влага	Нераств. в H_2SO_4	Нераств. в HCl	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O+K_2O	SiO_2	TiO_2
Двуокись циркония	0,27	—	—	0,36	—	0,16	—	следы	—	—	—	не обнаруж.
Углекислый кальций	40,46	—	0,66	—	—	0,17	0,65	—	0,81	0,32	1,49	—

Окись магния перед употреблением прокаливали при 700—800°. Окись кальция вводилась в исследуемые составы в виде спека, полученного при 1280° из смеси углекислого кальция с двуокисью циркония, взятых в эквимолекулярных количествах. Обжиг смеси производился в силитовой печи с подъемом температуры 300° в час и с выдержкой 2 часа при максимальной температуре. Такой прием позволил несколько снизить температуру спекания составов.

Сухие материалы тонко измельчались до прохождения через сито № 100 (с остатком 1—2%) и смешивались в требуемых пропорциях. Составы масс приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

В молекулярных процентах

Наименование материала	М—5	М—10	М—15	М—20	М—30	М—40	М—50	М—60	М—70	М—80	М—90
Двуокись циркония	95	90	85	80	70	60	50	40	30	20	10
Окись магния	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90

Образцы в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 1—2 мм прессовались из увлажненных водой масс на гидравлическом прессе при удельном давлении 1000 кг/см². Обжиг образцов производился в трубчатой силитовой печи с максимальной рабочей температурой 1550°, а при обжиге на более высокие температуры (до 1650—1700°) — в криптоловой печи с корундовой жаровой трубой.

Контроль температуры производился оптическим пирометром с накаливаемой нитью. Для составов системы MgO — ZrO_2 было проведено две серии обжигов: при 1500 ± 20° в силитовой трубчатой печи и при 1680 ± 20° в криптоловой печи. Обжиг составов системы CaO — ZrO_2 производился при 1500 ± 20° в силитовой трубчатой печи. Режим обжига соблюдался следующий: подъем температуры в печах 200—300° в час с выдержкой 2 часа при максимальной температуре и медленное охлаждение.

Для исследования диэлектрических свойств использовались образцы с минимальной открытой пористостью, определение которой, во избежание гидратации, производилось при насыщении толуолом при вакууме 0,5 мм рт. ст., вместо обычного насыщения водой.

Определение плотности производилось пикнометрическим методом с толуолом в качестве рабочей жидкости. Точность определения плотности ± 0,005.

Таблица 3

В молекулярных процентах

Наименование материала	С—3	С—5	С—10	С—15	С—20	С—30	С—40	С—50	С—60	С—70	С—80	С—90
Двуокись циркония	97	95	90	85	80	70	60	50	40	30	20	10
Окись кальция . .	3	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90

Рентгенографирование производилось по методу порошков в камере Дебая с медным для MgO — ZrO_2 и с железным для CaO — ZrO_2 антикатодами при напряжении 30 kW и силе тока 10 mA. Рентгенограммы промежуточных составов сравнивались с эталонными рентгенограммами исходных продуктов, обожженных при той же температуре, что и смеси, и по относительному изменению интенсивности линий выводились заключения о изменении фазового состояния системы.

Рентгеноструктурный анализ в области твердых растворов двуокиси циркония с окисью кальция произведен В. Г. Прохватиловым.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определялись при частоте 10^6 гц при помощи куметра, а при звуковых частотах — на мосте типа Шеринга.

Измерение электропроводности производилось при помощи гальванометра.

Результаты измерений

Система $MgO — ZrO_2$

Обе серии обжигов дали прочные, по внешнему виду спекшиеся образцы, обладающие, повидимому, высокой твердостью (поскольку они плохо поддавались шлифованию) для составов с большим содержанием ZrO_2. Открытая пористость для первой серии обжигов не превышала 1%, второй серии 0,4%.

На рис. 1 и 2 изображены относительные интенсивности линий на рентгенограммах, оцененные по пятибальной системе (ось ординат). На оси абсцисс отложены расстояния между линиями на рентгенограммах в миллиметрах.

Рентгенограммы образцов, обожженных при 1500 ± 20°, как видно на рис. 1, имеют в наличии только линии исходных материалов, т. е. при

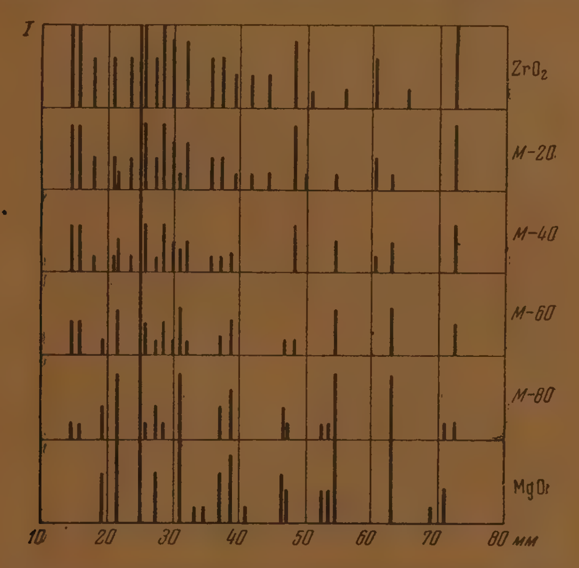


Рис. 1. Интенсивности линий рентгенограмм для составов системы $MgO — ZrO_2$ (обжиг 1500°)

этой температуре обжига в системе не образуется ни твердых растворов, ни химических соединений. Рентгенограммы тех же образцов, но обожженных при 1680±20°, дают более сложную картину, изображенную на рис. 2. Рентгенограмма состава с 5 мол. % MgO имеет линии моноклинической двуокиси циркония. Составы, содержащие 10 и 15 мол. % MgO, дают на рентгенограммах только линии, соответствующие новой структуре, которая была определена как кубическая с гранецентрированной решеткой типа CaF_2. Расчет постоянной решетки для состава, содержащего 10 мол. % MgO, дал значение a = 4,96 Å. Составы, содержащие от 20% MgO и выше, сохраняют на рентгенограммах линии, присущие новой кубической структуре, а также содержат линии свободной MgO. Наличие окиси магния в этих составах подтверждается также реакцией с фенолфталеином и при просмотре иммерсионных препаратов в проходящем свете под микроскоп. В составах, содержащих 10 и 15 мол. % окиси магния, обнаруживаются кристаллы, не обладающие двойным лучепреломлением, что свойственно изотропным кристаллам кубической формы. Все эти данные позволяют заключить, что при температуре 1680±20° в системе $MgO — ZrO_2$ обра-

зуется твердый раствор при содержании 10—15 мол.% окиси магния. Точные границы твердого раствора нами не определялись. Других твердых растворов и химических соединений в системе не обнаружено. Наличие β-твердого раствора моноклинической структуры, описанного Н. А. Жирновой, проверить не представилось возможным, так как при столь малой концентрации MgO (до 4 мол. %) линии MgO трудно выявить.

Электрические измерения

На рис. 3 показана зависимость диэлектрической проницаемости, измеренной при комнатной температуре (20±3°), от объемной концентрации компонентов для образцов, обожженных при 1500±20° и при

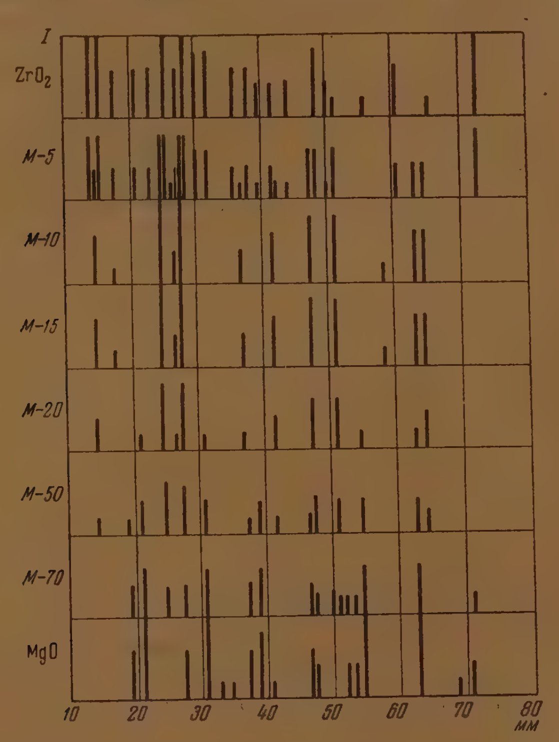


Рис. 2. Интенсивности линий рентгенограмм для составов системы $MgO-ZrO_2$ в случае образования твердых растворов (обжиг 1680°)

1680±20°. Наряду с этим приведена теоретическая кривая зависимости ε от объемной концентрации компонентов для гетерогенной системы $MgO-ZrO_2$, рассчитанная по формуле В. И. Оделевского [7]:

$$\varepsilon = A + \sqrt{A^2 + \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{2}}; \quad A = \frac{(3\vartheta_1 - 1)\,\varepsilon_1 + (3\vartheta_2 - 1)\,\varepsilon_2}{4}, \tag{1}$$

где ε_1 и ε_2 — частные диэлектрические проницаемости фаз; ϑ_1 и ϑ_2 — объемные концентрации фаз.

На рис. 3 видно, что значения ε для образцов первой серии обжигов (1500±20°) лежат вблизи теоретической кривой, т. е. в условиях обжига на 1500° сохраняется гетерогенная смесь MgO и ZrO_2. Что касается образцов второй серии обжигов (1680±20°), то экспериментальные значения

ε не соответствуют рассчитанным. Несоответствие это может быть объяснено тем, что в этом случае образуются твердые растворы в ограниченных пределах концентраций. Наибольшее значение ε, достигающее 24, имеют образцы, состав которых соответствует образованию твердого раствора при содержании 10 и 15 мол.% MgO. Значения ε прочих составов также остаются выше теоретической кривой, так как эти составы представляют собой смеси твердого раствора с MgO.

Исследование диэлектрических потерь образцов системы MgO — ZrO_2 при концентрации MgO от 10 до 90 мол. %, а также зависимости диэлектрических потерь от температуры, показало, что наибольшее значение $\operatorname{tg}\delta$ и наиболее крутой ход зависимости $\operatorname{tg}\delta$ от температуры имеет состав (*M*—10), соответствующий твердому раствору (рис. 4). Этот же состав обладает наибольшей электропроводностью, если судить по нашим данным зависимости $\lg\rho$ от $10^3/T$, где ρ — удельное сопротивление, T — температура °K (рис. 5)

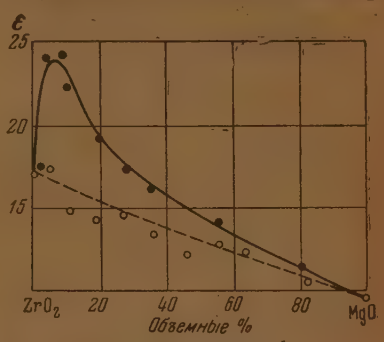


Рис. 3. Система MgO — ZrO_2. • — экспериментальные значения ε (измеренные при $t = 20°$), обжиг 1680°; ∘ — экспериментальные значения ε (измеренные при $t = 20°$), обжиг 1500°; пунктир — теоретическая кривая

Система CaO — ZrO_2

После обжига при 1500±20° открытая пористость образцов не превышала 0,1%, а закрытая пористость — 5—6%. Значения плотности для составов, содержащих 0,50 мол.% CaO и 0,50 мол.% ZrO_2, приведены в табл. 4.

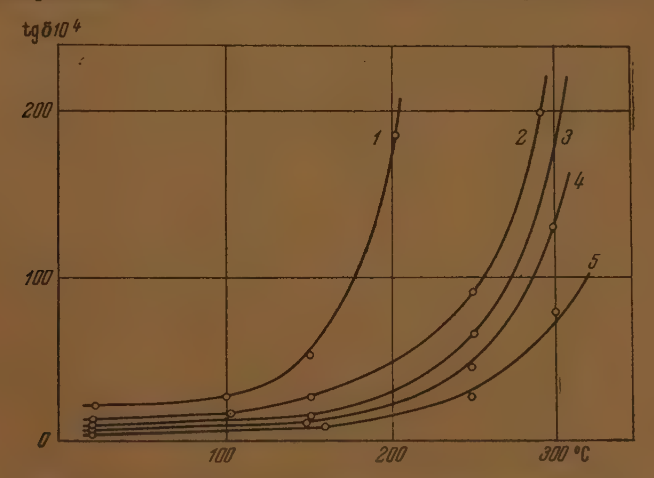


Рис. 4. Система MgO — ZrO_2, обжиг при 1680°, значения $\operatorname{tg}\delta$
1—M—10; *2—M*—20; *3—M*—30; *4—M*—50; *5—M*—90

Таблица 4

Содержание CaO в мол. %	0	10	20	30	40	50
D, г/см³	5,75	5,5089	5,1566	4,9082	4,79	4,50

На рис. 6 показано изменение относительной интенсивности линий, оцененных по пятибальной системе, на рентгенограммах образцов, содержащих от 5 до 50 мол.% CaO. На оси ординат даны расстояния между линиями на рентгенограммах в миллиметрах.

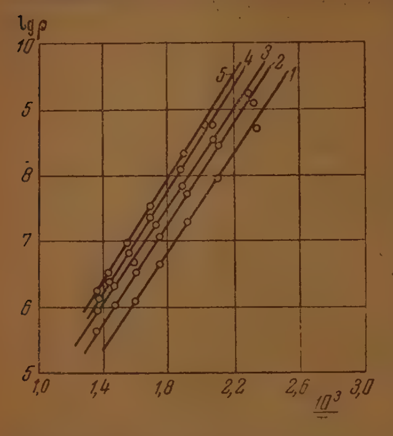


Рис. 5. Система MgO — ZrO_2, обжиг при 1680°, *1* — *M* — 10; *2* — *M* — 20; *M* — 30; *M* — 40; *3* — *M* — 60, *4* — *M* — 70; *M* — 80; *5* — *M* — 90

При добавке к двуокиси циркония 5 мол. % CaO линии, соответствующие моноклинической двуокиси циркония, постепенно исчезают, и начинают возникать линии, соответствующие новой структуре, которая была определена как кубическая с гранецентрированной решеткой типа CaF_2. Точный расчет постоянной решетки для состава *C*—10 дал значение $a = 5{,}115 \pm 0{,}001$ Å, для состава *C*—20 $a = 5{,}124 \pm 0{,}01$ Å. На рентгенограммах составов с 10—20 мол. % CaO присутствуют линии только одной фазы, а именно этой кубической структуры. На рентгенограмме состава, содержащего 30 мол.% CaO, кроме этих линий, видны также слабые линии другой структуры (появляются у состава *C*—30 на рис. 6),а именно цирконата кальция, который образуется при содержании 50 мол.% CaO. Состав с 40 мол.% CaO содержит линии, соответствующие кубической структуре, и линии $CaZrO_3$, структура которого известна [8] как псевдокубическая или орторомбическая. Микроскопический просмотр иммерсионных препаратов в проходящем свете

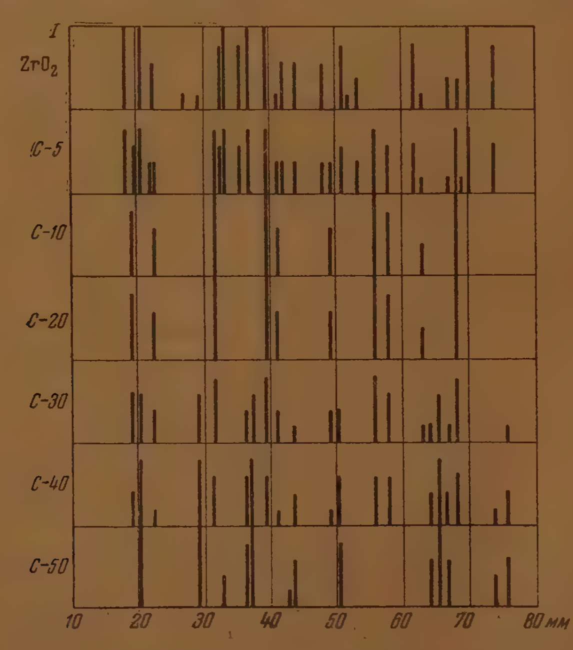


Рис. 6. Интенсивности линий рентгенограмм для составов системы CaO — ZrO_2 (обжиг 1500°), антикатод — железо

показал, что составы с 10 и 20 мол. % CaO состоят из изотропных кристаллов, а также, что составы, содержащие свыше 50 мол. % CaO, содержат свободную CaO частично в виде $Ca(OH)_2$ либо $CaCO_3$. На рентгенограммах этих последних составов ясно видны линии, соответствующие структуре $CaZrO_3$, и слабые линии второй фазы, они принадлежат частично гидратированной или карбонизированной окиси кальция и слабо заметны.

Таким образом в системе $CaO - ZrO_2$ при температуре 1500±20° образуется твердый раствор ограниченной концентрации. В составах, содержащих 10 и 20 мол. % CaO, он является единственной фазой. При содержании 50 мол. % CaO в системе образуется соединение $CaZrO_3$. Других твердых растворов и химических соединений в системе не обнаружено.

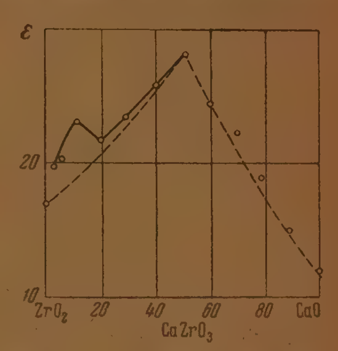


Рис. 7. Система $CaO - ZrO_2$. ○ — экспериментальные значения ε (обжиг 1500°); пунктир — теоретическая кривая

Электрические измерения. На рис. 7 приведена зависимость диэлектрической проницаемости в системе $CaO - ZrO_2$ от объемной концентрации компонентов. Наряду с экспериментальными значениями ε, измеренными при комнатной температуре (20±3°), на рис. 7 даны теоретические кривые, рассчитанные по формуле (1) ε гетерогенной смеси [7] $ZrO_2 - CaZrO_3$ и $CaZrO_3 - CaO$. При небольшой добавке (3 и 5 мол. % CaO к ZrO_2) ε смеси начинает возрастать и к 10 мол. % CaO, т. е. к составу, соответствующему твердому раствору, достигает значения ε = 23. В области твердого раствора (10—20 мол. % CaO) ε несколько снижается, а при дальнейшем увеличении содержания CaO до 50 мол. % постепенно

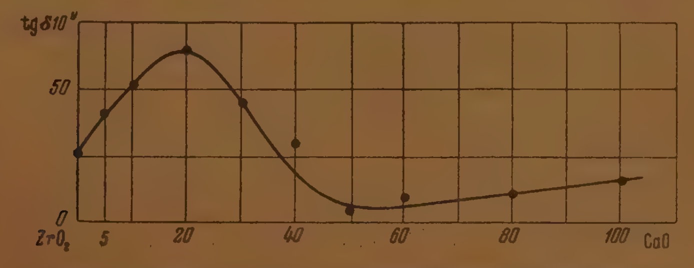


Рис. 8. Система $CaO - ZrO_2$. Диэлектрические потери при комнатной температуре для составов с возрастающим содержанием CaO

возрастает до значения ε = 28 — диэлектрической проницаемости цирконата кальция. Зависимость ε от объемной концентрации компонентов не соответствует теоретической кривой, что и следовало ожидать ввиду образования в этой области концентраций твердого раствора. В области концентраций от 50 до 90 мол. % экспериментальные значения ε лежат вблизи теоретической кривой, рассчитанной для гетерогенной смеси, и показаны точками. Измерения производились непосредственно после обжига, и вероятность гидратации и карбонизации образцов в этом случае не велика.

Диэлектрические потери при комнатной температуре (частота 10^6 гц), судя по рис. 8, зависят от состава. В области, соответствующей только твердому раствору (CaO — 10% и CaO — 20%), диэлектрические потери имеют наибольшее значение. С увеличением температуры наиболее резкое

возрастание tg δ наблюдается у состава, содержащего 10 мол.% CaO (кривая *1* на рис. 9). Состав, соответствующий соединению $CaZrO_3$, дает наиболее низкое значение диэлектрических потерь, практически не зависящее от температуры.

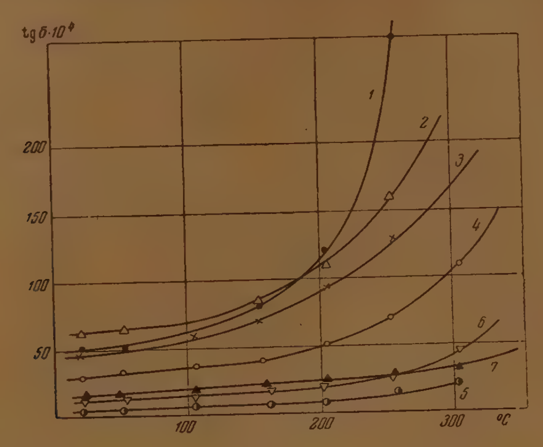


Рис. 9. Система CaO — ZrO_2. *1* — *С* — 10; *2* — *С* — 20; *3* — *С* — 30; *4* — *С* — 40; *5* — *С* — 50; *6* — *С* — 60; *7* — *С* — 80

На рис. 10 приведены зависимости ε и tg δ от температуры для твердого раствора (состав, содержащий 10 мол.% CaO) при звуковой частоте $3 \cdot 10^3$ гц. Как видно, tg δ при 335° проходит через максимум (кривая *1*), а значение ε резко возрастает при этой температуре (кривая *2*).

На рис. 11 изображены зависимости удельного сопротивления от температуры для составов системы CaO — ZrO_2, содержащих от 5 до 50

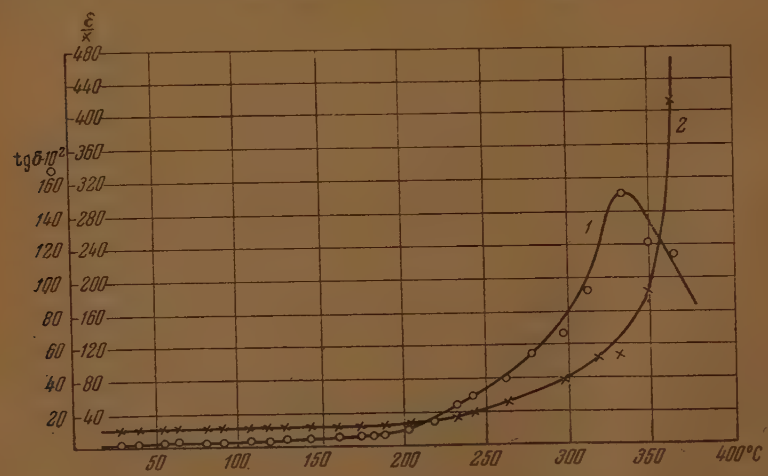


Рис. 10. Состав *С* — 10; *f* — $3 \cdot 10^3$ гц. *1* — tg δ; *2* — ε

мол.% CaO. Как видно из рисунка, наибольшей электропроводностью обладает состав, соответствующий твердому раствору (*С* — 10) (прямая с перегибом *1*), а наименьшей — состав, соответствующий химическому соединению $CaZrO_3$ (кривая *5*).

Твердые растворы двуокиси циркония с окислами магния и кальция возникают между соединениями, характер связи в которых близок к ион-

ной, имеющими различную валентность. Образование твердого раствора в обеих изучаемых системах ведет к изменению числа ионов в элементарной ячейке, исходя из необходимости сохранения электрической нейтральности решетки.

Число атомов в элементарной ячейке твердого раствора было рассчитано по формуле $N = \frac{DV}{m_{н}A}$, где D — экспериментальная плотность в г/см³; V — объем элементарной ячейки в Å (по рентгенографическим

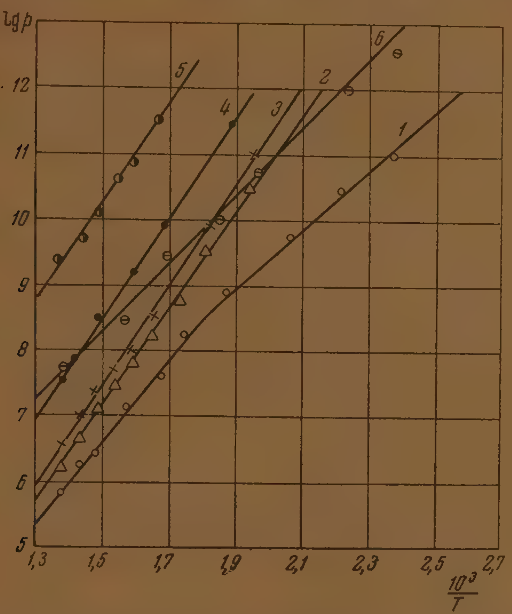


Рис. 11. Система CaO — ZrO_2, обжиг 1500°, 1 — C — 10; 2 — C — 20; 3 — C — 30; 4 — C — 40; 5 — C — 50; 6 — C — 5

данным); m_{H} — масса атома водорода, равная $1{,}65 \cdot 10^{-24}$ г; A — средний атомный вес, вычисленный по формуле:

$$A = \frac{100}{\frac{p_1}{A_1} + \frac{p_2}{A_2} + \ldots + \frac{p_n}{A_n}},$$

где $A_1, A_2, \ldots, A_n$ — атомные веса компонентов, $p_1, p_2, \ldots, p_n$ — весовые проценты компонентов.

Для состава, содержащего 10 мол. % MgO : $D = 5{,}70$ г/см³; $V = a^3 = 122$ Å³; $N = 10{,}6$, т. е. число атомов в элементарной ячейке меньше 12, как должно быть для элементарной ячейки кубической решетки типа CaF_2.

Для состава, содержащего 10 мол. % CaO: $D = 5{,}5089$ г/см³; $V = a^3 = 133{,}8$ Å³; $N = 11{,}05$, и в данном случае число атомов в элементарной ячейке меньше 12 и с увеличением содержания CaO уменьшается, так, для состава с 20 мол. % CaO $D = 5{,}1566$ г/см³; $V = 134{,}5$ Å³; $N = 10{,}7$.

Исходя из этого, можно предположить, что твердые растворы двуокиси циркония с окисью магния и с окисью кальция, относящиеся к твердым растворам второго рода, построены по типу вычитания.

Электрические свойства этих твердых растворов соответствуют представлению о решетке с некоторым числом пустых узлов, т. е. более «рых-

лой». В самом деле, диэлектрические потери оказываются наибольшими в области твердых растворов двуокиси циркония с окисью магния и с окисью кальция. В этой же области диэлектрические потери резко возрастают с повышением температуры. Характер кривых, показывающих зависимость $\operatorname{tg}\delta$ и ε от температуры при звуковой частоте $3 \cdot 10^3$ гц для твердого раствора, позволяет предположить, что наличие слабо связанных ионов в «рыхлой» решетке, имеющей пустые узлы, благоприятствует процессу релаксации [9]. С этой точки зрения можно понять и повышенное значение ε в области твердых растворов.

Выводы

1. Изучение рентгенограмм и диэлектрических свойств твердых растворов, образующихся в сравнительно узких пределах концентраций, между двуокисью циркония и окисью магния, а также между двуокисью циркония и окисью кальция, позволяет заключить, что эти твердые растворы второго рода построены по типу вычитания.

2. Твердые растворы в системе двуокиси циркония — окись магния (порядка 10—15 мол. % MgO) обладают повышенным значением диэлектрической проницаемости ε, порядка 24, которое значительно превышает значение ε, рассчитанное для гетерогенной смеси.

По мере уменьшения количества твердого раствора и соответственно увеличения количества окиси магния, значение ε уменьшается, достигая 10.

3. Твердые растворы системы двуокись циркония — окись кальция (порядка 10 и 20 мол. % CaO) имеют, подобно предыдущей системе, повышенное значение ε (порядка 22—23) по сравнению с таковым, рассчитанным для гетерогенной смеси того же состава.

4. Твердые растворы обеих изученных систем обладают повышенным значением диэлектрических потерь и резким возрастанием потерь по мере увеличения температуры. В обеих системах наибольшей электропроводностью обладают составы, лежащие в области твердого раствора.

5. В системе двуокись циркония — окись кальция наименьшие значения диэлектрических потерь и электропроводности имеет химическое соединение $CaZrO_3$.

6. Изучение диэлектрических свойств твердых растворов в указанных выше системах позволяет высказать предположение, что повышенные значения диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости могут быть объяснены релаксацией слабо связанных ионов вследствие «рыхлости» кристаллической решетки твердых растворов.

Повышенное значение электропроводности в этих твердых растворах, очевидно, связано с наличием пустых узлов в решетке.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила 23.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruff t u. Ebert, Zs. anorg. u. allg. Chem., 180, 19, 1929.
2. Ebert u. Cohn, Zs. anorg. u. allg. Chem., 213, 321, 1933.
3. Н. А. Жирнова, Журн. прикл. химии, 12, 9, 1278, 1939.
4. Ruff t, Ebert u. Stephan, Zs. anorg. u. allg. Chem., 180, 215, 1929.
5. Sowman a. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc., 34, 10, 1951.
6. Ruff t, Ebert, Woitinek, Zs. anorg. u allg. Chem., 180, 252, 1929.
7. В. И. Оделевский, Журн. техн. физ., 21, 683, 1951.
8. Megaw, Proc. Phys. Soc., 58, 2, 1946.
9. Ю. И. Скапави и А. И. Демешина, ЖЭТФ, 19, 1, 1949.

О ПАРАХОРАХ ЭФИРОВ ОДНО- И ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ

Б. А. Арбузов

Уменьшенные экспериментальные значения парахоров эфиров фталевой, терефталевой и бензойной кислот, найденные нами, побудили нас просмотреть имеющийся в литературе материал по парахорам эфиров одно- и двухосновных кислот.

В последнее время появились точные данные парахоров эфиров органических кислот Фогеля [1] и Мумфорда и Филлипса [2].

Произведенное нами сравнение экспериментальных значений парахоров эфиров одноосновных кислот с парахорами, вычисленными по групповым значениям с поправками, введенными Гиблингом [3], показали прекрасное совпадение вычисленных и найденных величин парахоров, что видно из табл. 1. Несколько худшие результаты получаются для эфиров валериановой кислоты (табл. 2). Результаты сравнения вычисленных значений парахоров эфиров двухосновных кислот с экспериментальными значениями [1] приведены в табл. 3. Как видно из данных табл. 3, имеет место прекрасное совпадение вычисленных и найденных значений парахоров двухосновных кислот при принятии поправок на параллельное расположение цепей (у щавелевой кислоты, начиная с пропилового эфира, у остальных кислот, начиная с метилового эфира).

Интересно отметить, что углеводородная цепь между двумя карбоксильными группами не участвует в поправках на параллельность, несмотря на значительную ее длину в эфирах корковой и себациновой кислот.

Интересные данные были получены при сравнении экспериментальных значений парахоров эфиров фумаровой и малеиновой кислот [5] с вычисленными по методу групповых значений. Результаты представлены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4, прекрасное совпадение $[P]_{\text{выч.}}$ и $[P]_{\text{найд.}}$ получается при принятии поправок на параллельность, начиная с метилового эфира, как в случае малеиновой, так и в случае фумаровой кислоты. В последнем случае вследствие *транс*-расположения карбоксильных групп параллельное расположение эфирных цепей одной молекулы невозможно.

Аналогичные результаты были получены и для эфиров ацетилендикарбоновой кислоты (экспериментальные значения $[P]$ Фогеля [6]), где вследствие линейности молекулы параллельное расположение двух эфирных цепей одной молекулы вряд ли возможно. Данные приведены в табл. 5. При вычислении теоретического значения $[P]$ групповое значение (C) OOCC$\equiv$CCOO |C| = 193,8 было выведено из парахора диметилового эфира вычитанием поправки на расширение и значения двух метильных групп. Из данных табл. 5 видна необходимость введения поправки на параллельность, начиная с пропилового эфира или же с метилового эфира (считая в данном случае, что поправка на параллельность входит в групповое значение |C| OOCC$\equiv$CCOO |C| группы).

Таким образом, имеющийся экспериментальный материал показывает на примерах эфиров терефталевой, фумаровой и ацетилендикарбоновой кислот, что в ряде случаев имеет место наличие поправок в парахорах,

Таблица 1

Эфир муравьиной кислоты	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	% отклон.	Поправки	Эфир уксусной кислоты	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	Данные Мумфорда	% отклон.	Поправки
					Метиловый	177,0	177,3	176,8	+0,2	
Этиловый . .	177,6	177,3	—0,1	—	Этиловый	216,6	216,2	216,3	—0,2	
Пропиловый .	217,6	217,0	—0,3	—	Пропиловый	256,6	255,3	256,2	—0,4	
Бутиловый .	256,9	256,5	—0,2	δ—0,7	Бутиловый	295,9	295,5	295,7	—0,1	δ—0,7
Амиловый . .	296,9	296,7	—0,0	0,7	Амиловый	336,0	334,9	335,1	—0,3	0,7
Гексиловый .	337,0	337,4	+0,1	0,7	Гексиловый	376,1	375,6	374,9	—0,2	0,7
					Октиловый	456,3	—	455,6	—0,2	0,7
					Гексадецило-вый	778,7	—	778,7	±0,0	0,7

Эфир пропионовой кислоты	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	% отклон.	Поправки	Эфир масляной кислоты	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$		% отклон.	Поправки
Метиловый	215,0	215,4	+0,2	β—2,0	Метиловый	254,2	254,4		0,0	β, γ
Этиловый	254,6	254,7	0,0	2,0	Этиловый	293,8	293,8		0,0	β, γ
Пропиловый	294,6	293,9	—0,2	2,0	Пропиловый	334,1	334,2		0,0	β, γ
Бутиловый	334,0	333,9	0,0	β—2,0	Бутиловый	373,4	373,8		+0,1	β, γ, $\delta_{эф}$
				δ —0,7	Амиловый	412,6	413,8		+0,3	β, γ′, $\delta_{эф}$

Таблица 3

Эфир щавелевой кислоты	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	% отклонения	Поправки	Эфир малоновой кислоты [4]	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	% отклонения	Поправки
Этиловый	323,0	323,0	0,0	—	Метиловый	281,5	282,5	+ 0,3	1 ‖
Пропиловый	401,0	401,9	+ 0,2	1 ‖	Этиловый	358,6	360,4	+ 0,5	2 ‖
Бутиловый	479,0	479,2	0,0	2 ‖	Пропиловый	436,6	438,2	+ 0,4	3 ‖
Амиловый	557,2	558,0	+ 0,1	3 ‖	Бутиловый	514,8	513,8	— 0,2	4 ‖
					Октиловый	828,6	828,7	0,0	5 ‖
Эфир янтарной кислоты	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	% отклонения	Поправки	**Эфир адипиновой кислоты**	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	% отклонения	Поправки
Метиловый	321,6	321,7	0,0	1 ‖	Метиловый	401,7	402,0	0,0	1 ‖
Этиловый	398,7	398,5	0,0	2 ‖	Этиловый	479,0	479,4	+ 0,1	2 ‖
Пропиловый	476,8	476,2	0,1	3 ‖	Пропиловый	557,2	558,2	+ 0,2	3 ‖
Бутиловый	555,0	555,3	+ 0,1	4 ‖	Бутиловый	635,6	636,6	+ 0,1	4 ‖
Амиловый	633,4	633,6	0,0	5 ‖	Амиловый	714,1	415,9	+ 0,2	5 ‖
Эфир корковой кислоты	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	% отклонения	Поправки	**Эфир себациновой кислоты**	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	% отклонения	Поправки
Метиловый	482.1	483,3	+ 0,2	1 ‖					
Этиловый	559,5	561,4	+ 0,4	2 ‖	Этиловый	640,0	642,1	+ 0,3	2 ‖
Пропиловый	637,8	639,6	+ 0,3	3 ‖	Пропиловый	718,5	720,1	+ 0,3	3 ‖
Бутиловый	716,3	717,1	+ 0,1	4 ‖					

Таблица 2

Эфир валериановой кислоты	$[P]_{выч.}$	$[P]_{найд.}$	% отклонения	Поправки
Метиловый	292,5	294,4	+0,6	α, β, γ, δ
Этиловый	332,7	333,6	+0,9	α, β, γ, δ
Пропиловый	372,5	373,6	+1,1	α, β, γ, δ
Бутиловый	411,6	412,7	+1,1	α, β, γ, δ, $δ_{эф}$
Амиловый	451,9	452,1	+0,2	—

Таблица 4

Эфир малеиновой кислоты	$[P]_{найд}$	$[P]_{выч}$	% расхожд.	Поправки	Эфир фумаровой кислоты	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$	% расхожд.	Поправки
Метиловый	311,9	310,5	+0,4	1 ‖	Метиловый	—	312,5	—	*Транс*+2,07 1 ‖
Этиловый	386,7	387,6	—0,2	2 ‖	Этиловый	389,3	389,6	0,0	2 ‖
Пропиловый	465,7	465,7	0,0	3 ‖	Пропиловый	467,5	467,7	0,0	3 ‖
Бутиловый	542,6	543,9	—0,3	4 ‖	Бутиловый	545,8	545,9	0,0	4 ‖
Амиловый	621,2	622,0	—0,1	5 ‖	Амиловый	624,1	624,0	0,0	5 ‖

которые Гиблинг приписывает параллельному расположению цепей в молекуле, при такой структуре молекул, при которой параллельное расположение эфирных цепей одной молекулы невозможно. Требуются дальнейшие исследования вопроса о природе поправок на параллельность, возможности параллельного расположения цепей разных молекул и структурных особенностей, при которых будут проявляться указанные поправки.

Таблица 5

Эфир ацетилендикарбоновой кислоты	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$	% отклонен.	Поправка	$[P]_{выч.}$	% отклонен.	Поправка
Метиловый	305,1	305,1	0,0	—	305,1	0,0	1 ‖
Этиловый	384,1	384,4	0,0	—	382,2	+0,5	2 ‖
Пропиловый	461,6	462,5	—0,2	1 ‖	460,3	+0,3	3 ‖
Бутиловый	538,8	540,8	—0,4	2 ‖	538,6	0,0	4 ‖
Амиловый	617,7	619,1	—0,2	3 ‖	616,9	+0,1	5 ‖

Выводы

1. Рассмотрение литературного материала по парахорам эфиров двухосновных кислот показывает, что поправки на параллельность цепей Гиблинга в ряде случаев проявляются тогда, когда геометрически такое параллельное расположение цепей одной молекулы вряд ли возможно (эфиры фумаровой кислоты, эфиры ацетилендикарбоновой кислоты).

2. Наличие поправок в парахорах в подобных случаях могло получить объяснение, если предположить параллельное расположение эфирных

цепей различных молекул. Требуется дальнейшая разработка вопросов о природе поправок в парахорах на параллельность и о структурных особенностях строения молекул, при которых они проявляются.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанский гос. университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
28. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Vogel, Journ. Chem. Soc., 624, 1948.
2. S. A. Mumford, J. W. C. Phillips, Journ. Chem. Soc., 75, 1950.
3. В. С. Виноградова, Уч. зап. Каз. гос. ун-та, 110, кн. 9, 79—80, 1950.
4. Gibling, Journ. Chem. Soc., 299, 1941.
5. A. Vogel, Journ. Chem. Soc., 670, 1948.
6. A. Vogel, Journ. Chem. Soc., 681, 1948.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ РАСТВОРОВ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА И 1,2-ДИБРОМЭТАНА

В. А. Маринин

Ряд экспериментальных и теоретических работ [1] по исследованию 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана указывают, что молекулы этих веществ могут находиться по крайней мере в двух изомерных формах различной устойчивости, отличающихся друг от друга не только своей пространственной конфигурацией, но и физическими свойствами.

Согласно векторной схеме, дипольный момент более устойчивого изомера (транс-изомера) равен нулю, тогда как для менее устойчивого он не будет равен нулю, а зависит от угла поворота одной группы CH_2Cl или CH_2Br относительно другой. Следовательно, наличие в 1,2-дихлорэтане и 1,2-дибромэтане менее устойчивых изомеров должно в значительной степени сказаться на величине постоянной Керра и ее температурном ходе. Следует также ожидать, что температурный ход постоянной Керра будем иным, чем у веществ, обладающих постоянным дипольным моментом.

С целью проверки этих предположений нами были поставлены опыты по исследованию температурной зависимости постоянной Керра растворов 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана и ряда веществ, не относящихся к группе изомеров, как то: хлорбензол, бромбензол, нитробензол, ацетон и хлороформ. Опыты проводились на обычной установке, описанной в работе [2]. В качестве растворителя брался четыреххлористый углерод. Молярная постоянная Керра определялась как разность двух молярных рефракций исследуемого раствора или растворителя, отнесенная к единице длины светового пути и к единице напряженности внутреннего поля по формуле:

$$K = \frac{n_p - n_s}{n_0 E^2} \frac{6n_0^2}{(n_0^2+2)^2(\varepsilon+2)^2} \frac{M}{d}, \tag{1}$$

где $n_p - n_s$ — разность двух главных показателей преломления раствора или растворителя в поле напряженности E, n_0 — средний показатель преломления, ε — диэлектрическая постоянная растворителя, M — молекулярный вес, d — плотность.

Молярная постоянная Керра растворенного вещества вычислялась согласно уравнению

$$K_2 = \frac{K_{12} - K_1}{c_2} + K_1, \tag{2}$$

где K_{12}, K_1 и K_2 — соответственно, молярные постоянные Керра раствора, растворителя и растворенного вещества, c_2 — молярная доля растворенного вещества.

Как показали опыты, в области малых концентраций наблюдается линейная зависимость $K_{12} = f(c_2)$. Такого рода зависимость растворов 1,2-дихлорэтана и хлорбензола, полученная при температуре 20° С, приведена на рис. 1. Угловой коэффициент прямой рис. 1 позволяет определить

величину K_2 для бесконечного разведения. На рис. 2 и 3 приведены графики K_{12} в зависимости от температуры в растворах 1,2-дихлорэтана и хлорбензола при различной концентрации. По этим же данным рис. 2,3 строились графики $K_{12} = f(c_2)$ для температур 20, 30, 40, 50, 60, 70° С и по угловым коэффициентам полученных прямых находились величины K_2. Вычисленные таким путем значения молярных постоянных Керра 1,2-дихлорэтана и хлорбензола собраны в табл. 1.

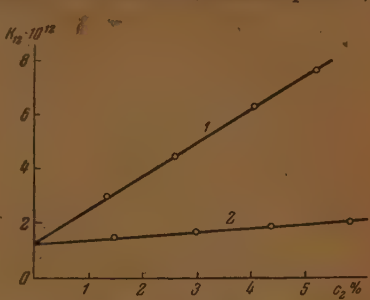


Рис. 1. Концентрационная зависимость постоянной Керра растворов: 1 — хлорбензол, 2 — 1,2-дихлорэтан в четыреххлористом углероде при 20°С

Температурная зависимость постоянной Керра остальных веществ определялась из растворов с одной концентрацией. Были взяты концентрации: 1,2-дибромэтана $c_2 = 10,5\%$; бромбензола $c_2 = 12,2\%$; нитробензола $c_2 = 1,11\%$; хлороформа $c_2 = 20,6\%$; ацетона $c_2 = 10,2\%$. Графики зависимости $K_{12} = f(t)$ показаны на рис. 4. Вычисленные значения K_2 собраны в табл. 1. Некоторой проверкой постоянных Керра, вычисленных из растворов, могло бы служить сравнение их со значениями, полученными из измерений непосредственно в парах. В литературе пока нет данных о постоянных Керра парообразного

Таблица 1

Температурная зависимость постоянной Керра ($K \cdot 10^{12}$), полученной в растворах CCl_4 и вычисленной из измерений в парах

Вещество \ °C	20		30		40		50		60		70	
	набл.	вычисл.	набл.	вычисл.	набл.	вычисл.	набл.	вычисл.	набл.	вычисл.	набл.	вычисл.
1,2-Дихлорэтан	16,0	15,9	15,8	15,2	15,9	14,5	15,8	13,8	15,7	13,2	15,7	12,8
1,2-Дибромэтан	17,8	—	17,5	—	17.6	—	17,7	—	17,8	—	17,7	—
Хлорбензол	134	188	127	177	121	166	114	157	109	149	104	141
Бромбензол	135	—	130	—	125	—	117	—	112	—	106	—
Нитробензол	774	1333	735	1247	681	1167	651	1090	619	1034	581	977
Ацетон	97	102	92	96	87	90	81	84	—	—	—	—
Хлороформ	−23,1	−26,7	−21,9	−24,9	−20,6	−23,2	−19,0	−21,7	—	—	—	—

1,2-дибромэтана и бромбензола. Постоянные Керра парообразного 1,2-дихлорэтана, хлорбензола, нитробензола, хлороформа и ацетона взяты из работы [3]. Эти данные были приведены к температурам, при которых определены K_2 из разбавленных растворов, считая при этом, что анизотропный член постоянной Керра меняется обратно пропорционально квадрату, а дипольный—кубу абсолютной температуры. Пользуясь формулой (1), в предположении, что в данном случае применимы законы идеальных газов, вычислялись молярные постоянные Керра $K_{\text{пар}}$. Вычисленные таким путем значения $K_{\text{пар}}$. собраны в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в веществах, имеющих постоянный дипольный момент, с повышением температуры наблюдается значительное уменьшение постоянной Керра. Отношение $K_{\text{пар}}/K_{\text{раств.}}$ для хлорбензола, нитробензола, хлороформа, ацетона с изменением температуры изменяется

значительно, что иллюстрируют графики рис. 5, где показана зависимость отношения $K_{пар}/K_{раств.}$ от температуры. В 1,2-дихлорэтане и 1,2-дибромэтане с повышением температуры, в пределах ошибок наблюдения, $K_{раств.}$ остается постоянной, а следовательно, отношение $K_{пар}/K_{раств.}$ с повыше-

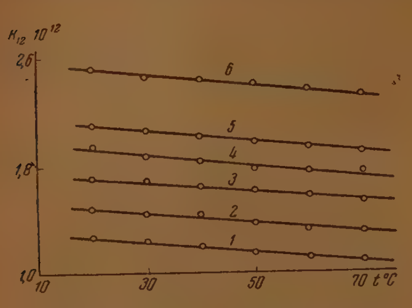


Рис. 2. Молярная постоянная Керра растворов 1,2-дихлорэтана в четыреххлористом углероде в зависимости от температуры для различных концентраций: *1* — $c_2 = 0{,}000\%$; *2* — $c_2 = 1{,}517\%$; *3* — $c_2 = 3{,}210\%$; *4* — $c_2 = 4{,}390\%$; *5* — $c_2 = 5{,}848$; *6* — $c_2 = 8{,}520\%$

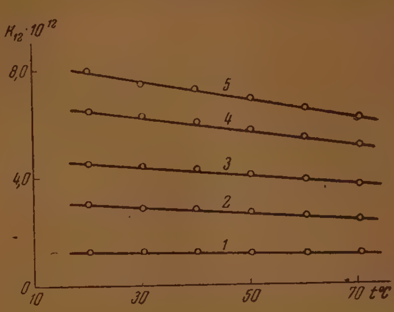


Рис. 3. Молярная постоянная Керра растворов хлорбензола в четыреххлористом углероде в зависимости от температуры для различных концентраций: *1* — $c_2 = 0{,}000\%$; *2* — $c_2 = 1{,}350\%$; *3* — $c_2 = 2{,}659\%$; *4* — $c_2 = 4{,}070\%$; *5* — $c_2 = 5{,}181\%$

нием температуры уменьшается (рис. 5). Как следует из рис. 5, для дипольных веществ температурный коэффициент постоянной Керра — $K_{раств.}$ близко совпадает с вычисленным теоретически, тогда как в веществах, имеющих поворотные изомеры (1,2-дихлорэтан и 1,2-дибромэтан),

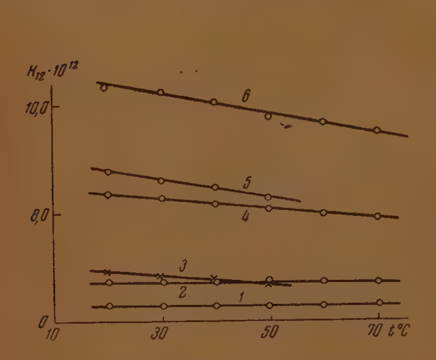


Рис. 4. Зависимость K_{12} от температуры: *1* — четыреххлористый углерод (растворитель); *2* — 1,2-дибромэтан, $c_2 = 10{,}5\%$; *3* — хлороформ, $c_2 = 20{,}6\%$; *4* — нитробензол, $c_2 = 1{,}11\%$; *5* — ацетон, $c_2 = 10{,}2\%$; *6* — бромбензол, $c_2 = 12{,}2\%$

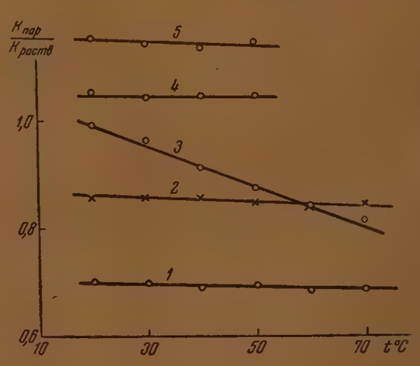


Рис. 5. Зависимость $K_{пар}/K_{раствор}$ от температуры: *1* — хлорбензол (масштаб уменьшен в два раза); *2* — нитробензол (масштаб уменьшен в два раза); *3* — 1,2-дибромэтан; *4* — ацетон; *5* — хлороформ

он значительно отличается, в сторону уменьшения, от вычисленного теоретически. Это обстоятельство указывает, что в 1,2-дихлорэтане и 1,2-дибромэтане с изменением температуры количество изомеров различной модификации не остается постоянным, а с повышением температуры количество менее устойчивых изомеров увеличивается за счет уменьшения более устойчивых (транс-изомеров).

Для количественной оценки компонентов, входящих в смесь, необходимо знать постоянную Керра отдельных изомеров. Количественный подсчет постоянной Керра поворотных изомеров 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана был произведен [4] при помощи валентнооптической схе-

Таблица 2

Молярная доля изогнутых изомеров в 1,2-дихлорэтане

$t°$ C	$K_1'\cdot 10^{12}$	$K_2'\cdot 10^{12}$	$K\cdot 10^{12}$	c_2' %	c_2'' %
20	3,53	117,5	16,0	10,9	—
30	3,53	113,7	15,8	11,2	8,7 (32° C)
40	3,53	110,1	15,9	11,6	—
50	3,53	105,7	15,8	12,0	—
60	3,53	103,5	15,7	12,2	—
70	3,53	100,6	15,7	12,6	10,8 (68° C)

мы. Причем автор считал, что молекулы 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана могут существовать в двух модификациях неодинаковой устойчивости в транс- и изогнутой форме. Последняя соответствует положению, когда одна группа CH_2Cl или CH_2Br повернута относительно другой из транс-положения на 120°.

Таблица 3

Молярная доля изогнутых изомеров в 1,2-дибромэтане

$t°$ C	$K_1'\cdot 10^{12}$	$K_2'\cdot 10^{12}$	$K\cdot 10^{12}$	c_2' %	c_2' %
20	6,26	219,0	17,8	5,42	—
30	6,26	212,5	17,5	5,45	—
40	6,26	205,1	17,6	5,70	—
50	6,26	198,8	17,7	5,94	—
60	6,26	192,9	17,8	6,18	—
70	6,26	186,5	17,7	6,29	6,25 (66° C)

Если обозначим молярные доли транс- и изогнутого изомера соответственно через c_1' и c_2', причем ($c_1' + c_2' = 1$), а молярные постоянные Керра транс- и изогнутого изомера соответственно через K_1' и K_2', тогда молярная постоянная Керра для равновесной смеси двух изомеров будет равна

$$K_1'' = c_1'K_1' + c_2'K_2'. \tag{3}$$

Было показано [4], что для транс-изомеров

$$K_1' = \frac{\bar{n}N}{15kT}\, 2g^2;$$

для изогнутого изомера

$$K_2' = \frac{\bar{n}N}{15\,kT}\left[2g_2^2 + \frac{1}{kT}\,\mu^2\,(2b_{x'x'} - b_{y'y'} - b_{z'z'})\right],$$

где N — число молекул в 1 см³, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, $b_{x'x'}$, $b_{y'y'}$ и $b_{z'z'}$ — главные значения тензора поля-

ризуемости молекулы, μ — дипольный момент изогнутого изомера, g_1 и g_2 — соответственно, анизотропия поляризуемости транс- и изогнутого изомера. Определяя K'_1 и K'_2 для температур, при которых были получены значения постоянной Керра из разбавленных растворов, можно, согласно формуле (3), вычислить молярные доли изогнутых изомеров в 1,2-дихлорэтане и 1,2-дибромэтан. Вычисленные таким путем c'_2 собраны в табл. 2 и 3. В этих же таблицах приведены молярные доли изогнутых изомеров c''_2, вычисленные [4], по экспериментальным данным [5].

Как видно из табл. 2 и 3, молярные дроби изогнутых изомеров в смеси, полученные различными методами, близки по своей величине, что, естественно, может служить некоторым подтверждением существующих представлений о наличии в 1,2-дихлорэтане и 1,2-дибромэтане различных модификаций молекулы: транс- и изогнутых изомеров.

Таким образом наши опыты показывают, что для исследования поворотной изомерии вещества наряду с другими методами можно использовать и метод температурного хода постоянной Керра.

Выражаю благодарность проф. В. Н. Цветкову за проявленный интерес к работе и ценные консультации.

ВЫВОДЫ

1. Вычислены из измерений в растворах молярные постоянные Керра 1,2-дихлорэтана, 1,2-дибромэтана, хлорбензола, бромбензола, нитробензола, хлороформа и ацетона в интервале температур от 20 до 70° С.

2. Произведено сопоставление молярных постоянных Керра, вычисленных из растворов, с данными, полученными при измерении в парах.

3. Установлено различие в температурном ходе молярных постоянных Керра 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана от веществ, обладающих постоянным дипольным моментом.

4. Установлено, что в 1,2-дихлорэтане и 1,2-дибромэтане молярная дробь изогнутых изомеров в смеси, полученная из измерений постоянной Керра в растворах, близка по своей величине к значениям, вычисленным из эффективного дипольного момента.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 8.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Усп. химии, 13, 234, 1944.
2. В. Н. Цветков и В. А. Маринин, ЖЭТФ, 18, 641, 1948.
3. H. A. Stuart, Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 10/III, 27, 1939.
4. М. В. Волькенштейн, Вестн. ЛГУ, № 2, 1947.
5. C. T. Zahn, Phys. Rev., 38, 521, 1931.

АМАЛЬГАМНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЖЕЛАТИНЫ И КАМФОРЫ НА АНОДНЫЕ ВОЛНЫ АМАЛЬГАМ

А. Г. Стромберг и М. С. Гутерман

Одним из авторов настоящей статьи [1] в последнее время развит новый метод полярографического исследования и анализа — метод амальгамной поляризации. Метод состоит в том, что полярографический электролизер заполняется раствором индиферентного электролита, а испытуемый элемент растворяется в ртути, и полученная разбавленная амальгама вытекает каплями из амальгамного капельного электрода специальной конструкции. Особенность этого метода состоит в том, что анодная волна амальгамы получается за счет концентрационной поляризации амальгамного капельного электрода в связи с замедленной доставкой процессом диффузии атомов металла изнутри амальгамы к границе амальгама/раствор.

Таким образом, высота анодной волны амальгамы связана с коэффициентом диффузии атомов металла в амальгаме и не зависит от природы второй фазы. Зависимость высоты анодной волны амальгамы от коэффициента диффузии и характеристики капилляра описывается уравнением диффузионного тока Ильковича так же, как и в случае поляризации из водных растворов на ртутном капельном электроде. Эти свойства анодных волн амальгам были подтверждены на опыте. Применение метода амальгамной полярографии к решению ряда задач физической химии и аналитической химии показало плодотворность этого метода [1].

В частности, очень плодотворным оказалось изучение анодных волн амальгам в сочетании с изучением катодных волн ионов металлов в растворе для изучения механизма поляризации при разряде и ионизации различных металлов на ртутном электроде. Опытные данные показали [1], что в одном случае потенциалы полуволн анодной и катодной волны металла совпадают между собой, и угловые коэффициенты волн равны теоретическому значению $0{,}05916/n$ (при 25°); в другом случае оба потенциала полуволн не равны между собой, и угловые коэффициенты обеих волн превышают в несколько раз теоретическое значение. Теоретическая обработка этих опытных данных привела к выводу, что первый случай отвечает концентрационной поляризации, связанной с замедленной диффузией, а второй случай соответствует химической поляризации, связанной с замедленностью самого электрохимического процесса на границе раствор/электрод (с замедленностью процесса разряда ионизации).

Недавно М. А. Лошкарев [2] в ряде работ установил новый вид химической поляризации, а именно, торможение электродных процессов пленками поверхностно-активных веществ. Особенно интересные результаты М. А. Лошкарев получил при применении полярографического метода с ртутным капельным электродом. Он показал, что в присутствии некоторых поверхностно-активных органических веществ катодные волны при восстановлении ионов металлов смещаются в сторону отрицательных потенциалов, а анодные волны при окислении некоторых ионов (например, титана, ванадия) смещаются в сторону положительных потенциалов. Из сопоставления полученных результатов по полярографическим волнам металлов на ртутном капельном электроде с электрокапиллярными измерениями и измерениями емкости ртутного электрода М. А. Лошка-

рев пришел к выводу, что причиной наблюдаемого сдвига полярографических волн является образование пленок поверхностно-активных веществ, которые тормозят проникновение ионов к электроду вблизи потенциала нулевого заряда ртути. При достаточном удалении потенциала электрода от потенциала нулевого заряда ртути происходит десорбция молекул органического вещества с поверхности электрода, и электродный процесс выделения металла на ртути становится возможным.

Следует отметить, что уже сравнительно давно Н. А. Изгарышевым [3] было высказано предположение, что влияние некоторых органических веществ на электродные процессы связано с образованием комплексов (коллоидно-адсорбционных комплексов) между металлом и органическим веществом. Таким образом, в вопросе теоретического объяснения влияния органических добавок на поляризацию имеются две различные теории, хотя большинство опытных данных, повидимому, указывает на то, что главной причиной влияния органических веществ на поляризацию при выделении металлов [4] является адсорбция органических веществ на поверхности электрода.

Мы полагали, что применение метода амальгамной полярографии к изучению вопроса о влиянии органических веществ на электродные процессы может внести некоторую ясность в этот вопрос. С этой целью и была поставлена настоящая работа. В данной работе мы ставили перед собой задачу установить влияние органических веществ на процесс анодного растворения амальгам.

В качестве органических веществ мы выбрали желатину и камфору. Желатина широко применяется в практике полярографической работы для устранения максимумов первого и второго рода на полярографических волнах, связанных с движениями поверхности ртути. Теория максимумов на полярографических кривых была развита А. Н. Фрумкиным [5] и в последнее время особенно детально изучена Т. А. Крюковой [6]. При этом Т. А. Крюкова в ряде своих работ отмечала, что желатина не только устраняет движения поверхности ртутной капли на капельном электроде, но также влияет в некоторых случаях и на самый электродный процесс (например, на волну никеля). В связи с этим мы и выбрали желатину в качестве одного из объектов нашего исследования.

Вторым объектом исследования мы выбрали камфору, так как в работах М. А. Лошкарева [2] имеются указания на сильное тормозящее действие камфоры при выделении многих металлов на ртутном капельном электроде.

В качестве амальгам мы применяли в данной работе амальгамы цинка, кадмия, свинца и олова, полярографические свойства которых изучены одним из нас в предыдущих работах [1].

Аппаратура и методика эксперимента

Для полярографического изучения анодных волн амальгам применялся полярографический электролизер с амальгамным капельным электродом разработанной нами конструкции (рис. 1).

Разбавленная амальгама (около 10^{-3} моль/л) помещается в резервуар *2*, расположенный непосредственно над самым капиллярным электродом *1*. Капилляр имеет несколько больший диаметр (около 0,05 мм), чем обычно применяемый в полярографии. Поэтому под давлением столба амальгамы 8—10 см она может вытекать каплями из капилляра, если первую каплю амальгамы продавить через капилляр при помощи избыточного давления (10—15 см рт. ст.) газа на поверхность амальгамы. Такое устройство амальгамного капельного электрода позволяет употреблять для опыта небольшие количества амальгамы (2—3 мл) и уменьшает возможность засорения капилляра случайными загрязнениями. Для предохранения амальгамы от окисления над поверхностью амальгамы пропускался ток водорода. Кроме амальгамного капельного электрода электролизер имеет еще два электрода (*6* и *7*). Один электрод служит для поляризации амальгамного электрода, а другой электрод является вспомогательным электродом для измерения потенциала амальгамного электрода при различных поля-

ризациях. Вспомогательный электрод, как правило, выбирался таким образом, чтобы получались цепи без диффузионных потенциалов. Так, например, в щелочных растворах применялся ртутно-окисный электрод с той же концентрацией щелочи, что и в испытуемом растворе.

Поляризация электрода осуществляется при помощи визуального полярографа конструкции одного из авторов [7]. Сила тока измеряется при помощи зеркального гальванометра с максимальной чувствительностью около 10^{-9} А/мм. При помощи переключателя чувствительности можно работать при различных чувствительностях гальванометра. Измерения потенциала амальгамного электрода производятся при помощи потенциометра типа Рапса.

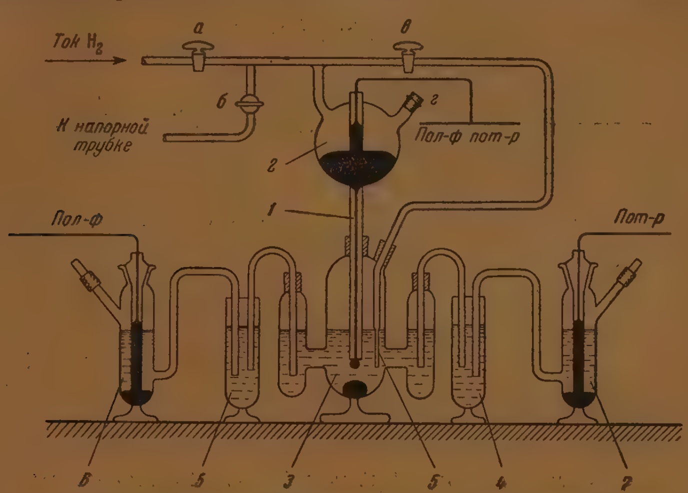


Рис. 1. Полярографический электролизер с амальгамным капельным электродом

Амальгамы готовились в две стадии. Сначала приготовляется концентрированная амальгама (около $100\cdot10^{-3}$ моль/л) путем растворения определенной навески металла в отвешенном количестве ртути (20—30 г). Затем из этой амальгамы приготовляется разбавленная амальгама (около 10^{-3} моль/л), которая применяется для опытов. Все операции по приготовлению амальгам производятся в специальных сосудиках в атмосфере водорода для предохранения амальгам от окисления.

Наряду с анодными волнами амальгам изучались также катодные волны ионов металлов. Для этого капельный электрод заполняется ртутью, а в раствор добавляется в небольшой концентрации (около 10^{-3} моль/л) соль исследуемого металла.

Для измерения равновесного потенциала и анодно-катодных волн амальгамный капельный электрод помещается в раствор соли данного металла в том же индиферентном электролите.

Все опыты проводились при 25,0° С. Для этого электролизер устанавливается в водяном термостате, в котором постоянная температура поддерживается при помощи термометра сопротивления, соединенного с электронным реле. Кроме того, нами приняты меры для предупреждения соприкосновения растворов с резиновыми пробками и трубками, исключен агар-агар из электролитических ключей и т. д.

Насыщенные растворы камфоры готовились путем выстаивания в течение нескольких суток испытуемых растворов с избытком кристаллов камфоры. Величину растворимости камфоры в воде и водных растворах мы не могли найти по литературным данным *. Во всяком случае растворимость камфоры в воде очень небольшая. Поэтому растворимость камфоры указывается нами в долях от насыщения.

Для каждой волны вычислялись три характеристики волны: 1) потенциал полуволны; 2) угловой коэффициент волны, равный угловому коэффициенту прямой на графике в координатах E и $\pm\lg\frac{i}{I-i}$ (E — потенциал электрода при силе тока i; I — высота волны, т. е. предельный ток); 3) константа диффузионного тока. Все значения потенциалов, приведенные в статье, пересчитаны по отношению к насыщенному каломельному электроду.

---

* По данным «Справочника химика» (т. 2, стр. 472, 1951) растворимость камфоры в воде при комнатной температуре равна около 0,1 г в 100 г воды.

Влияние желатины на полярографические волны цинка и кадмия

Результаты опытов по изучению влияния желатины на анодные волны амальгам цинка и катодные волны цинкатных ионов в 0,1 *M* растворе едкого кали представлены на рис. 2 и 3. Опыты проводились отдельно с анодными и отдельно с катодными волнами цинка, а также с катодно-анодными

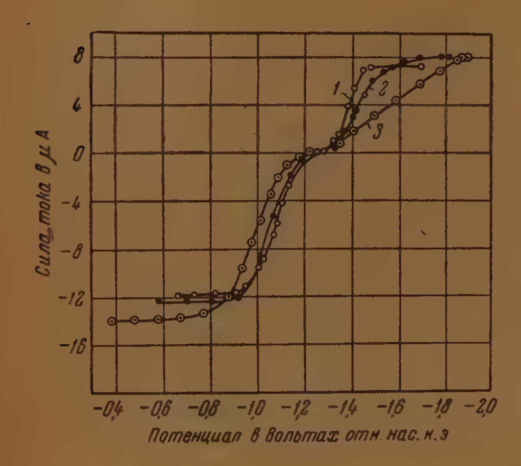


Рис. 2. Zn в KOH. Влияние желатины на анодную и катодную волны цинка в 0,1 *M* растворе едкого кали. Кривая *1* — 0,00%; *2* — 0,01%; *3* — 0,10% желатины. Концентрация атомов цинка в амальгаме и ионов цинка в растворе по $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M*

волнами, т. е. когда амальгама цинка вытекала в раствор, содержащий ионы цинка. Данные, полученные в том и другом случае, как и следовало ожидать, удовлетворительно согласуются.

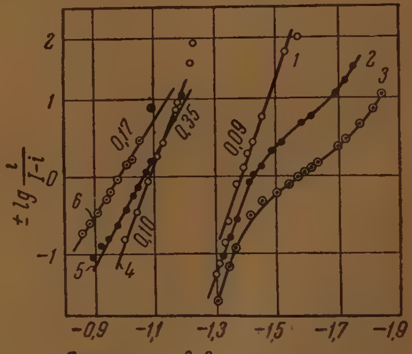


Рис. 3. Влияние желатины на анодную и катодную волны цинка в 0,1*M* растворе едкого кали. Графики полярографических волн в координатах *E* и $\pm \lg \frac{i}{I-i}$. Кривые *1* и *4* — 0,00%; *2* и *5* — 0,01%; *3* и *6* — 0,10% желатины

Из рис. 2 видно, что добавка 0,01% желатины только незначительно влияет на потенциалы полуволн; при этом различие потенциалов полуволн анодной и катодной волны несколько усиливается (0,37 V при 0,01% желатины вместо 0,32 V без желатины). Присутствие 0,1% желатины уже заметно влияет на анодные и катодные волны цинка. Разница потенциалов полуволн достигает 0,58 V, и угловые коэффициенты волн становятся равными 0,15 для анодной волны и 0,29 — для катодной волны. Из графика на рис. 3 видно, что в координатах *E* и $\pm \lg \frac{i}{I-i}$ уравнение анодной волны (кривые *4*, *5* и *6*) в присутствии желатины изображается прямыми

линиями. Но соответствующие графики для катодной волны (кривые *1*, *2* и *3*) имеют в присутствии желатины изгиб, причем при 0,01% желатины этот изгиб получается вблизи потенциала полуволны, а при 0,1% желатины — ниже потенциала полуволны.

Влияние концентрации желатины на анодные и катодные волны кадмия в 0,1 *M* растворе хлористого калия представлено в табл. 1. Из таблицы видно, что желатина даже в концентрации 0,1% практически не влияет на потенциал полуволны и на угловой коэффициент волны.

Таблица 1

Влияние концентрации желатины на потенциал полуволны и угловой коэффициент анодной и катодной волны кадмия в 0,1 *M* растворе хлористого калия

Концентрация желатины, %	Потенциал полуволны, вольты	Угловой коэффициент волны
	Анодные волны амальгамы кадмия	
0,00	—0,600	0,035
0,01	—0,598	0,036
0,10	—0,595	0,040
	Катодные волны ионов кадмия	
0,00	—0,605	0,033
0,01	—0,608	0,035
0,10	—0,612	0,038

Влияние камфоры на полярографические волны металлов

В 0,1 *M* растворе хлористого калия свинец, кадмий и цинк дают почти обратимые волны. При наличии в растворе камфоры (насыщенный раствор) происходит резкий сдвиг катодных волн вправо и анодных волн влево, как видно из рис. 4. При этом разница потенциалов полуволн анодных и катодных волн достигает для цинка 0,82, для кадмия 0,89 и для свинца 0,64 V. Графики волн в координатах E и $\lg \frac{i}{I-i}$ изображаются прямыми линиями, но с угловыми коэффициентами от 0,060 до 0,180 вместо теоретического значения 0,0296 для двухвалентных металлов. Как показали предварительные опыты, стационарный потенциал амальгамного капельного электрода для всех изученных металлов (кадмий, цинк, свинец и олово) в присутствии камфоры и при отсутствии тока во внешней цепи смещается в сторону положительных потенциалов.

Несколько сложнее влияние камфоры на полярографические волны четырехвалентного олова в 4 *M* растворе соляной кислоты (рис. 5). Анодная волна амальгамы олова (кривые *3* и *4*) в присутствии камфоры смещается в сторону положительных потенциалов так же, как это наблюдалось нами для амальгам цинка, кадмия и свинца (ср. рис. 4). Полярограмма катодного выделения олова состоит из двух волн (кривая *1*). В присутствии камфоры первая волна становится круче, и потенциал полуволны становится более положительным (кривая *2*) в отличие от влияния камфоры на катодные волны цинка, кадмия и свинца (ср. рис. 4). Вторая катодная волна олова в присутствии камфоры исчезает совсем (кривая *2*). В случае анодно-катодной волны (кривые *5* и *6*) наблюдаемый эффект

в присутствии камфоры является суммой эффектов, наблюдаемых раздельно для анодной и катодной волн.

Влияние различной концентрации камфоры на анодные и катодные волны металлов изучено на примере амальгамы кадмия ($0{,}30 \cdot 10^{-3}$ — $0{,}40 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в растворе ионов кадмия ($1{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в 0,1 *M* хлористом калии. Насыщенный раствор камфоры в 0,1 *M* растворе хлористого калия смешивался в разных пропорциях с 0,1 *M* раствором хлористого калия без камфоры; таким образом получались растворы, содержащие различные концентрации камфоры (в долях от насыщенного раствора).

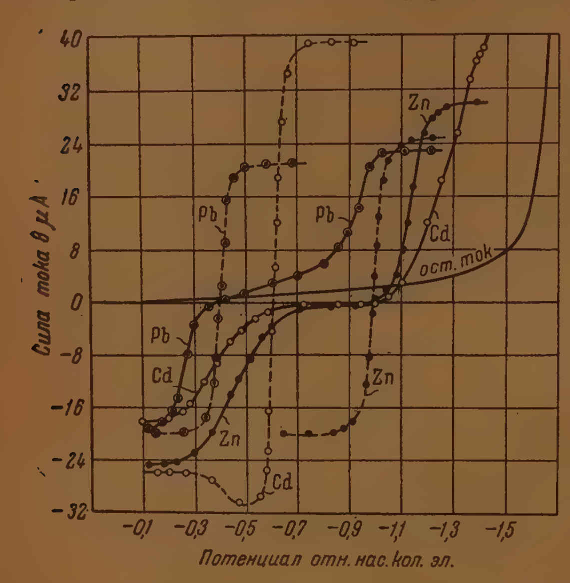


Рис. 4. Влияние камфоры (насыщенный раствор) на анодные волны амальгам ($0{,}5 \cdot 10^{-3}$ — $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ *M*) и катодные волны ионов свинца, кадмия и цинка ($1{,}0 \cdot 10^{-3}$ — $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M*) в 0,1 *M* растворе хлористого калия. Пунктирные кривые — анодно-катодные волны металлов при отсутствии камфоры в растворе

Результаты этих опытов представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации камфоры сначала наблюдается искажение только в крайних частях анодной и катодной волн кадмия ($^1/_{20}$ насыщения раствора камфорой, кривая *2*). Затем вся волна становится пологой ($^1/_{10}$ насыщения, кривая *3*). При дальнейшем увеличении концентрации камфоры наблюдается сдвиг анодной и катодной волн в противоположные стороны.

Обсуждение полученных результатов

Основные опытные факты по влиянию желатины и камфоры на анодные волны амальгам и катодные волны ионов металлов, изложенные выше, удовлетворительно объясняются теорией торможения электродных процессов адсорбционными пленками на электродах, предложенной М. А. Лошкаревым [2].

Влияние желатины на полярографические волны цинка в щелочном растворе следует объяснить образованием адсорбционной пленки из желатины на поверхности амальгамного электрода, затрудняющей разряд больших цинкатных ионов. Отсутствие влияния желатины на полярографические волны кадмия следует объяснить тем, что адсорбционная пленка желатины достаточно проницаема для небольших ионов кадмия.

Таким образом, из наших опытных данных со всей очевидностью следует, что роль желатины не ограничивается только остановкой движений поверхности ртутного или амальгамного капельного электрода, но что адсорбционная пленка желатины на поверхности ртутного или амальгам-

ного капельного электрода оказывает определенное влияние на протекание самого электродного процесса. При этом влияние желатины на электродные процессы различно. Повидимому, это влияние сильнее на необратимые процессы с комплексными ионами и слабее на обратимые процессы с простыми ионами. При концентрации 0,01% влияние желатины незначительно. При концентрации же 0,1% и выше — влияние желатины может быть более сильным, как это видно на примере с цинкатными ионами.

Сдвиг полярографических волн под влиянием камфоры (ср. рис. 4) может быть удовлетворительно объяснен при помощи адсорбционной теории [2]. Действительно, катодные волны свинца, кадмия и цинка сдвигаются в присутствии камфоры к отрицательному потенциалу десорбции пленки камфоры, а анодные волны этих металлов — к положительному потенциалу десорбции. В связи с этим становится понятным больший сдвиг анодной волны цинка (обратимый потенциал полуволны которого расположен вблизи левой границы десорбции пленки камфоры) по сравнению со сдвигом катодной волны и меньший сдвиг анодной волны свинца по сравнению со сдвигом катодной волны (ср. рис. 4). Из рис. 4 видно также, что проницаемость пленки камфоры для разных металлов неодинакова и зависит в первую очередь от различия между начальным потенциалом полуволны (без камфоры) и потенциалом десорбции пленки камфоры.

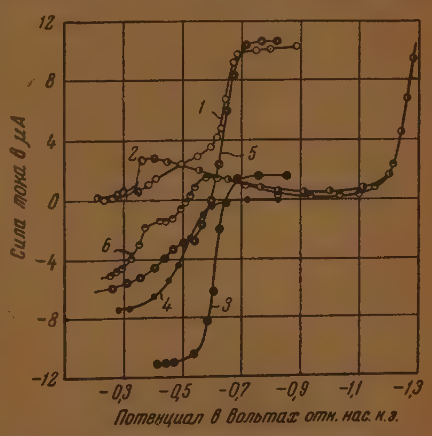


Рис. 5. Sn в HCl. Влияние камфоры (насыщенный раствор) на анодную волну амальгамы олова и катодную волну ионов олова (4+) в 4*M* растворе соляной кислоты

Образование пленки камфоры на поверхности ртутного электрода подтверждается также опытами В. А. Плескова и Н. Б. Миллера [8] из измерения токов обмена. Эти авторы установили, что в присутствии камфоры ток обмена между амальгамой цинка и раствором ионов цинка при равновесном потенциале сильно уменьшается. Это указывает на образование пленки камфоры на поверхности электрода, которая препятствует свободному обмену ионами между раствором и электродом.

Полное объяснение влиянию камфоры на анодные волны олова (рис. 5) мы пока затрудняемся дать. Сдвиг анодной волны влево (кривые *3* и *7*) связан с десорбцией камфоры с поверхности ртути при достаточном удалении потенциала амальгамного электрода от потенциала нулевого заряда ртути.

Двойная катодная волна олова объясняется [8] тем, что процесс восстановления четырехвалентного олова происходит в две стадии:

$$SnCl_6^{2-} + 2e \rightarrow SnCl_4^{2-} + 2Cl^-; \quad (1)$$

$$SnCl_4^{2-} + 2e \rightarrow Sn + 4Cl^-. \quad (2)$$

Исчезновение второй волны [кривая *2*, процесс (2)] в присутствии камфоры связано, очевидно, с тем, что разряд ионов двухвалентного олова полностью прекращается в присутствии пленки камфоры вплоть до потенциала выделения иона водорода при — 1,2 V. Труднее объяснить влияние камфоры на первую катодную волну олова [электродный процесс 1)]. Увеличение крутизны волны (кривые *1* и *2*) указывает на то, что в присут-

ствии камфоры электродный процесс (2) не только не тормозится, но даже становится более обратимым, так как волна становится более крутой и угловой коэффициент волны более приближается к теоретическому значению для обратимых волн. Но с увеличением отрицательного потенциала электрода тормозящее действие камфоры увеличивается, в области потенциалов от —0,8 до —1,1 V высота волны олова уменьшается более чем в 10 раз. Это не согласуется с данными М. А. Лошкарева [2], который наблюдал максимальное торможение катодных волн меди, ванадия,

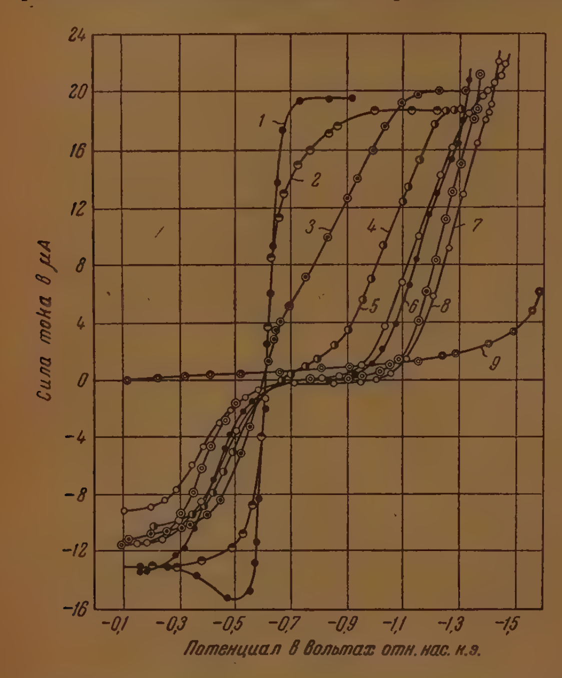


Рис. 6. Cd в KCl. Влияние концентрации камфоры (в долях от насыщения) на анодные волны амальгам кадмия ($0{,}30 \cdot 10^{-3}$ — $0{,}40 \cdot 10^{-3}$ *M*) и катодные волны ионов кадмия ($1{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M*) в 0,1 *M* растворе хлористого калия. Кривая *1* — без камфоры; *2* — $^1/_{20}$; *3* — $^1/_{10}$; *4* — $^1/_5$; *5* — $^2/_5$; *6* — $^3/_5$; *7* — $^4/_5$; *8* — $^1/_1$ (насыщенный раствор камфоры); *9* — остаточный ток (без цинка и камфоры)

титана и других металлов при потенциалах от —0,2 до —0,7 V, т. е. в области потенциала нулевого заряда ртути.

В случае анодно-катодной волны олова (кривые *5* и *6*) самый левый нижний участок кривой соответствует одновременному протеканию на электроде двух процессов

$$SnCl_6^{2-} + 2e \rightarrow SnCl_4^{2-} + 2Cl^-, \qquad (1)$$

$$Sn + 4Cl^- \rightarrow SnCl_4^{2-} + 2e. \qquad (3)$$

Сравнение кривых *1* и *3* с *5* и соответственно *2* и *4* с *6* убеждает в правильности этого заключения.

Большое значение для выяснения вопроса о роли комплексообразования между органическими добавками и ионами металла имеют измерения величины потенциала без тока во внешней цепи* и его изменения в присутствии органических добавок. При работе с ртутным капельным электродом равновесный потенциал для ионов данного металла в растворе не имеет определенного термодинамического смысла, так как металлическая

* Вместо термина «потенциал без тока во внешней цепи» можно было бы употреблять термин «стационарный потенциал». Но этот термин укоренился в электрохимии при изучении процессов саморастворения металлов в кислотах. Поэтому мы предпочитаем пользоваться первым термином.

фаза не содержит ионов данного металла. Использование амальгамного капельного электрода позволяет устранить этот недостаток полярографического исследования и проводить наряду с измерениями поляризации также и измерения равновесного (или, вернее, стационарного) потенциала без тока в отсутствие и в присутствии органических добавок.

Установленный в наших опытах сдвиг стационарного потенциала на капельном амальгамном электроде в присутствии камфоры — в положительную сторону, повидимому, связан с неравновесностью потенциала на капельном амальгамном электроде в присутствии камфоры.

Мы полагаем, что применение амальгамного капельного электрода к одновременному изучению влияния органических добавок на анодную поляризацию, на катодную поляризацию и на потенциал без тока для различных металлов должно способствовать уточнению наших представлений о механизме влияния органических добавок на поляризацию при выделении металлов на электроде.

Выводы

1. Предложен новый метод — метод амальгамной полярографии — для изучения влияния органических добавок на поляризацию при выделении металлов на электроде. Применение амальгамного капельного электрода позволяет одновременно изучать катодную поляризацию, анодную поляризацию и равновесный потенциал. При этом сохраняются все преимущества полярографического метода.

2. Изучено влияние добавки желатины на полярографические волны (анодные и катодные) для цинка и кадмия и влияние добавки камфоры на полярографические волны для цинка, кадмия, свинца и олова.

3. Показано, что желатина влияет не только на движение поверхности ртути (или амальгамы), вытекающей из капельного электрода, но влияет также непосредственно на кинетику электродного процесса. Влияние желатины сильнее на необратимые волны цинка в растворе щелочи, чем на обратимые волны кадмия. На потенциал без тока во внешней цепи желатина практически не влияет.

4. Показано, что на анодные волны амальгам добавка камфоры (насыщенный раствор) влияет столь же сильно, как и на катодные волны ионов металла в растворе. Величина сдвига анодных и катодных волн в основном определяется относительным расположением потенциала нулевого заряда ртути и равновесного потенциала данного металла в соответствии с адсорбционной теорией торможения электродных процессов М. А. Лошкарева. Влияние камфоры на полярографические волны олова более сложное. Сложный характер имеет также влияние концентрации камфоры на полярографические волны кадмия.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
8.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Докторская диссертация. Свердловск, 1951.
2. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 209, 221, 1457, 1949; ДАН, 72, 919, 1950.
3. Н. А. Изгарышев, ЖРФ-ХО, 49, 573, 1917.
4. В. В. Михайлов, Усп. химии, 20, 194, 1951.
5. А. Н. Фрумкин, Дополнение к гл. 8 в книге И. Кольтгоф и Д. Лингейн, Полярография, ГНТИ, Москва, 1948.
6. Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 21, 365, 1947; Заводская лаборатория, 14, 511, 639, 1948; Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 13, 1455, 1939; 15, 475, 1941.
7. А. Г. Стромберг и И. Е. Быков, Заводская лаборатория 14, 1380, 1382, 1948.
8. В. А. Плесков и Б. Миллер, ДАН, 74, 323, 1950. Рефераты докладов на Совещании по электрохимии в ноябре 1950 г.
9. J. Lingane, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 919, 1945.

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В СМЕСЯХ С АССОЦИИРОВАННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Н. И. Ларионов

В течение последних примерно 15 лет было проведено много исследований скорости распространения ультразвука в водных смесях органических жидкостей и других бинарных и более сложных смесях.

Уже первые исследования бинарных смесей, предпринятые В. В. Тарасовым с соавторами [1], показали, что в водных смесях органических жидкостей скорость звука с концентрацией изменяется и проходит через широкий отчетливо выраженный максимум. Такая зависимость скорости звука от концентрации смеси была подтверждена последующими работами других авторов [2, 3], использовавших ультраакустическую методику исследования. Как показали расчеты, адиабатическая сжимаемость этих смесей тоже изменяется с концентрацией и проходит через минимум. Значительное изменение упругих свойств смеси с концентрацией (прохождение адиабатической сжимаемости через минимум) можно объяснить образованием ассоциированных комплексов в смеси, понижающих ее сжимаемость. По существу же эти особенности в поведении водных смесей органических жидкостей нуждаются в теоретическом объяснении, дать которое трудно из-за отсутствия удовлетворительной теории жидкого состояния. С другой стороны, достаточно обоснованные теоретические выводы относительно свойств жидкостей должны опираться на подробные и систематические исследования этих свойств. Однако экспериментальные данные различных авторов [1—5] не носят систематического характера. Зарубежные исследователи, как правило, повторяли работы советских ученых, и поэтому результаты их работ не давали чего-либо нового относительно адиабатической сжимаемости смесей с ассоциированными компонентами.

В связи с этим нами были предприняты систематические исследования адиабатической сжимаемости водных смесей предельных одноатомных спиртов в широких интервалах температур и концентраций [6]. В настоящей статье приводятся и обсуждаются результаты наших измерений скорости ультразвука в водных смесях спиртов.

Для измерения скорости ультразвука мы избрали оптический метод, основанный на эффекте диффракции света на ультразвуковой решетке. Этот метод исследования был избран потому, что он в течение последних 10 лет прошел серьезные испытания и показал себя с положительной стороны. Например, В. Ф. Ноздрев успешно применил оптический метод в целой серии своих исследований для измерения скорости ультразвука в органических жидкостях и их насыщенных и перегретых парах в широких интервалах температур и давлений, включая и критическую область [7]. З. И. Авдусь исследовала оптическим методом скорость ультразвука в органических жидкостях вблизи их температур затвердевания [8].

Принципиальная схема нашей установки показана на рис. 1, где T — термостат, заполняемый водой или глицерином, P — рабочий сосуд. Назначение отдельных узлов установки ясно из приведенных на рисунке названий.

Наибольший интерес в нашей установке может представить конструкция рабочего сосуда, обеспечивающая при атмосферном давлении постоянство состава смеси в широком интервале температур, вплоть до кипения. Рабочий сосуд схематически изображен на рис. 2. Здесь *1* — чехол термопары, *2* — гайка для крепления термопары, *3*, *5*, *7*, *8*, *11*, *13* — свинцовые прокладки, *4* — пробка из латуни, *6* — корпус рабо-

чего сосуда из латуни, *12* и *27* — оптические стекла, *14* — фольга, *15* — кварцевая пластинка, *16* — пружина, *17* — гетинаксовая перемычка, *18* — винт, *19* и *20* — изолированные провода, ведущие к клеммам, через которые подводится переменное

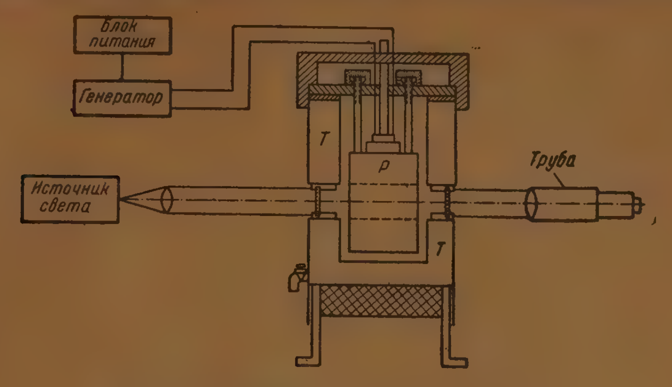


Рис. 1. Принципиальная схема установки

напряжение на обкладки кварца, *21* и *22* — подвесные болты, *23* — сборник, *24* — медная трубка, *25* — нижняя часть чехла термопары, *26* — спай термопары.

Так как одним из компонентов смеси должна быть вода, т. е. проводящая среда, кварц был вынесен наружу под дно.

Постоянство состава смеси поддерживается следующим образом. Верх сосуда закрывается завинчивающейся латунной пробкой *4*, прилегающей основанием к свинцовой прокладке *5*. В пробке просверлено отверстие, в которое впаяна металлическая капиллярная трубка *24*. Свободный конец трубки вводится в сборник *23*, в крышке которого сделано небольшое отверстие для выхода паров. Жидкость заливается в рабочий сосуд в таком количестве, что часть ее при завинчивании пробки вытесняется через капиллярную трубку.

При нагревании жидкость вследствие теплового расширения частично вытесняется через капилляр в сборник. С кончика капилляра происходит непрерывное испарение. Концентрация смеси в весьма ограниченном объеме, прилегающем к открытому концу капиллярной трубки, изменяется. Однако это изменение не сказывается на составе смеси в рабочем объеме, так как следующие порции жидкости вследствие теплового расширения вытесняют смесь с изменившейся концентрацией и заставляют ее стекать в сборник.

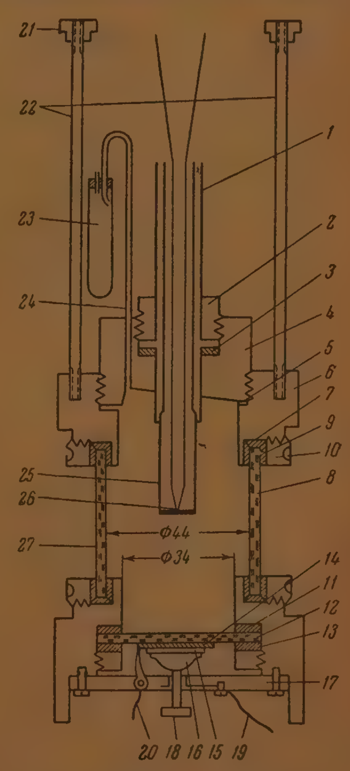


Рис. 2. Рабочий сосуд для ультраакустических измерений

Таблица 1

Спирт	Плотность ρ_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
CH_3OH	0,7916	1,3290
C_2H_5OH	0,7893	1,3611
n-C_3H_7OH	0,8033	1,3862
n-C_4H_9OH	0,8099	1,4000
C_4H_9OH (изо)	0,8020	1,3966
$C_5H_{11}OH$ (изо)	0,8121	1,4085

Многократные испытания с различными смесями показали, что в описанном выше рабочем сосуде концентрация сохраняется хорошо.

Скорость ультразвука измерялась на основной частоте (3 мгц) и на третьем обертоне (9 мгц). В условиях нашей установки частота ультразвуковых колебаний измерялась с точностью до 0,5%. Учет всех ошибок показывает, что суммарная ошибка при измерении скорости ультразвука на нашей установке составляла 1—1,5%. Такую точность для оптического метода можно считать удовлетворительной.

Смесь заданной концентрации составлялась по весу. Качество чистых компонентов и смесей проверялось по плотности и показателю преломления. В табл. 1 приведены данные относительно чистых спиртов, использованных нами при приготовлении смесей.

Результаты исследования

На рис. 3—7 и 8 представлены графики зависимости скорости ультразвука от температуры водных смесей метилового, этилового, н-пропилового, н-бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов, построенные в соответствии с нашими экспериментальными данными. На всех этих рисунках хорошо видно, что результаты наших измерений скорости ультразвука в чистых спиртах находятся в хорошем согласии с результатами других авторов [2, 3, 7, 9—15] для тех же спиртов, отмеченных соответствующими значками.

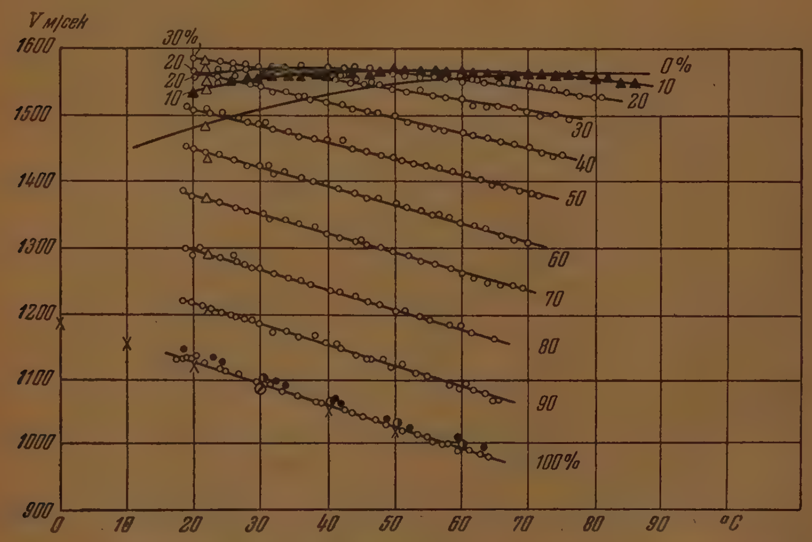


Рис. 3. Зависимость скорости ультразвука от температуры водных смесей метилового спирта. ● — П. Е. Прозоров и В. Ф Ноздрев; △ — П. Е. Прозоров; ◐ — И. Г. Михайлов; × — Губард; ○, ▲ — Н. И. Ларионов; ○ — Вейслер

П. Е. Прозоров и В. Ф. Ноздрев [9], исследовавшие чистые органические жидкости, показали, что в них скорость звука является линейной функцией температуры и может быть вычислена по формуле

$$v_t = v_{20}\,(1 - \alpha\Delta t), \qquad (1)$$

где v_{20} и v_t — скорость звука в жидкостях при 20° С и t° С соответственно, α — температурный коэффициент скорости ультразвука, Δt — приращение температуры.

Как видно из рис. 3, 4 и 5, скорость ультразвука в водных смесях метилового, этилового и н-пропилового спиртов с повышением темпера-

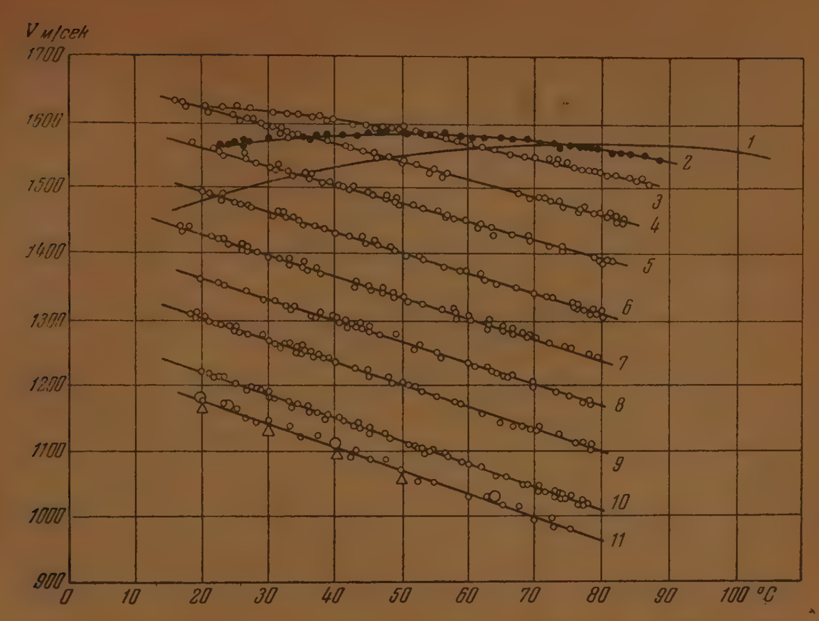


Рис. 4. Зависимость скорости ультразвука от температуры водных смесей этилового спирта. ○ — В. Ф. Ноздрев; ●, ○ — Н. И. Ларионов; △ — Губард

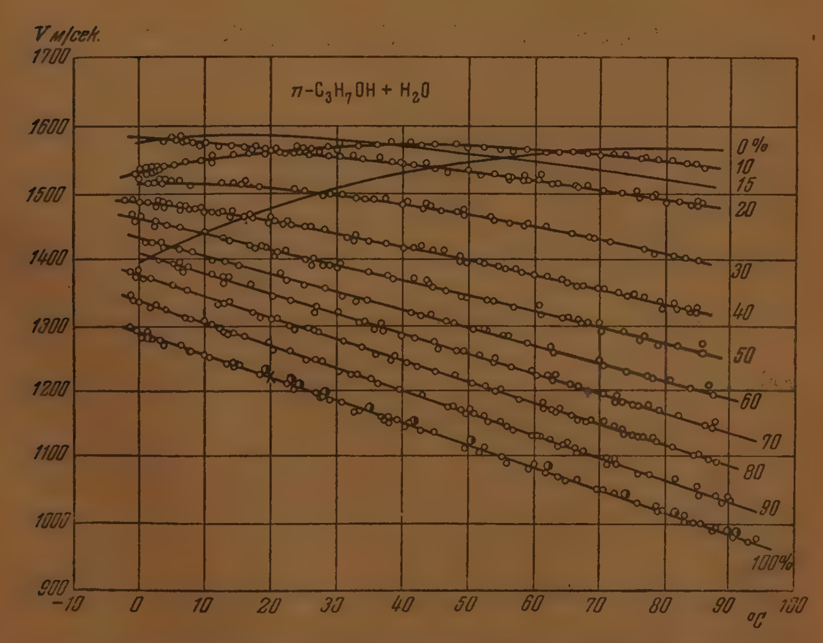


Рис. 5. Зависимость скорости ультразвука от температуры водных смесей н-пропилового спирта. ◑ — П. Е. Прозоров и В. Ф. Ноздрев; × — И. Г. Михайлов и А. М. Нижин; ♀ — Н. И. Ларионов

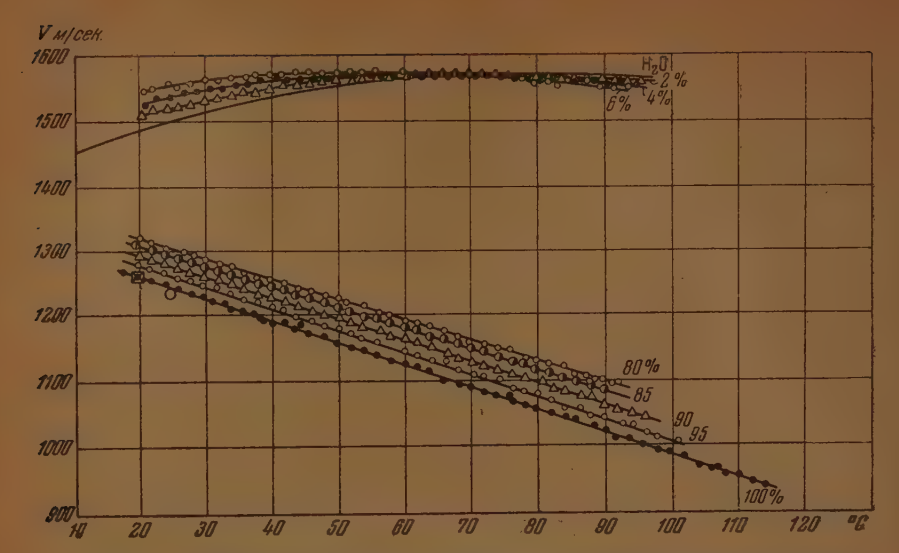


Рис. 6. Зависимость скорости ультразвука от температуры водных смесей н-бутилового спирта. × — Фрейер; □ — Шафс; ○ — Виллард; ⊙, ●, ◑, ▲, △ — Н. И. Ларионов

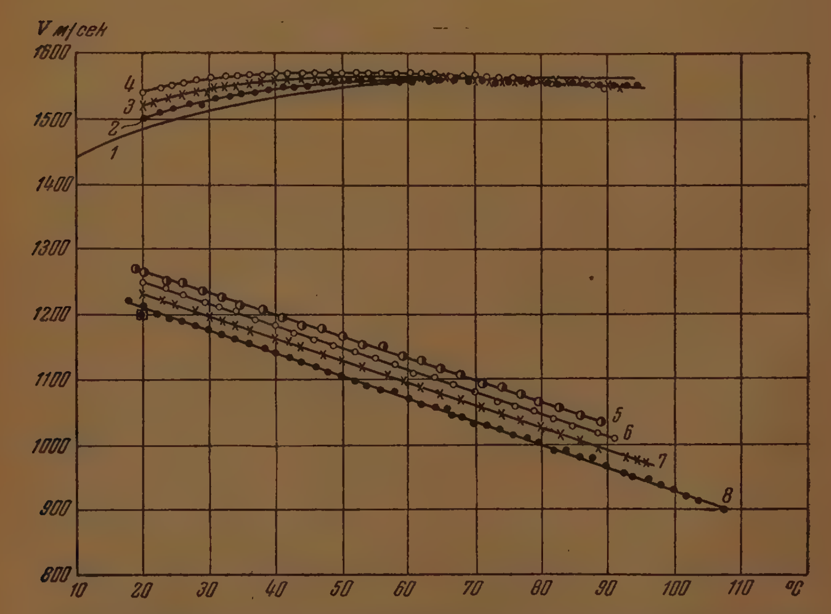


Рис. 7. Зависимость скорости ультразвука от температуры водных смесей изобутилового спирта. □ — И. Г. Михайлов и А. М. Нижин; ●, ×, ◑, ○ — Н. И. Ларионов. *1* — H_2O; *2* — 2% C_4H_9OH (изо) + 98% H_2O; *3* — 4% C_4H_9OH (изо) + 96% H_2O; *4* — 6% C_4H_9OH (изо) + 94% H_2O; *5* — 85% C_4H_9OH (изо) + 15% H_2O; *6* — 90% C_4H_9OH (изо) + 10% H_2O *7* — 95% C_4H_9OH + 5 % H_2O; *8* — C_4H_9OH (изо)

туры уменьшается тоже по линейному закону в довольно широкой области концентраций и может быть вычислена по формуле (1). В водных смесях н-бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов в пределах концентраций 80—100%, 85—100% и 91—100% соответственно скорость звука тоже является линейной функцией температуры.

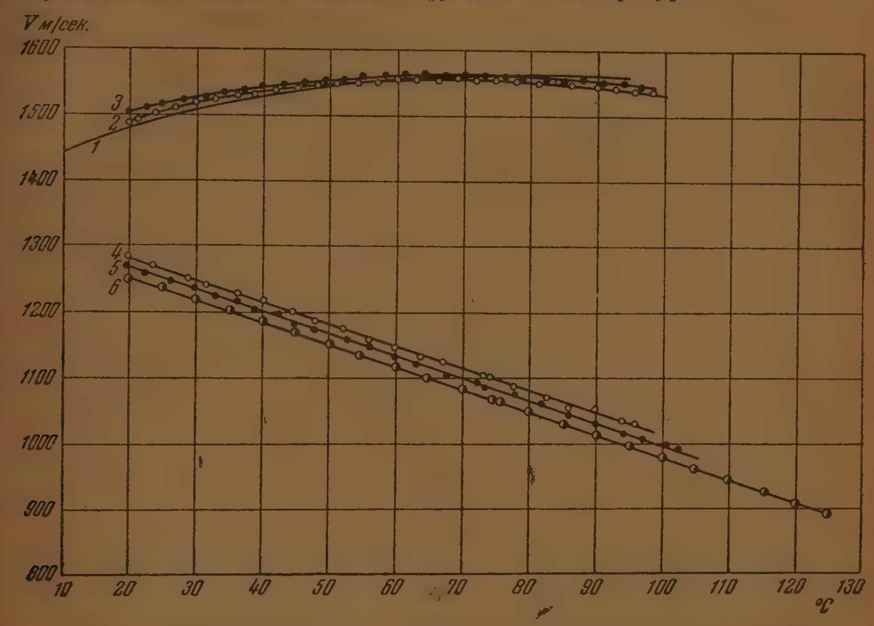


Рис. 8 Зависимость скорости ультразвука от температуры водных смесей изоамилового спирта. *1* — H_2O; *2* — 1% $C_5H_{11}OH$ (изо) + 99% H_2O; *3* — 2% $H_{11}OH$ (изо) + 98% H_2O; *4* — 91% $C_5H_{11}O_5H$ (изо) + 9% H_2O; *5* — 95% C_5H_{11} (изо) + 5% H_2O; *6* — $C_5H_{11}OH$ (изо)

В табл. 2 приведены значения скорости ультразвука при 20° С (v_{20}) и температурного коэффициента скорости (α) для смесей с различным процентным содержанием спирта (g%) в пределах применимости соотношения (1). Для смесей n-$C_3H_7OH + H_2O$ скорость ультразвука дана при 0° С.

Рассматривая табл. 2, можно заметить, что во всех случаях при понижении концентрации спирта в смеси величина α уменьшается. Для

Таблица 2

g % спирта	$CH_3OH + H_2O$		$C_2H_5OH + H_2O$		n-$C_3H_7OH + H_2O$		n-$C_4H_9OH + H_2O$	
	v_{20}	$\alpha \cdot 10^5$ град.$^{-1}$	v_{20}	$\alpha \cdot 10^5$ град.$^{-1}$	v_0	$\alpha \cdot 10^5$ град.$^{-1}$	v_{20}	$\alpha \cdot 10^5$ град.$^{-1}$
100	1127	278	1180	282	1292	264	1265	269
95	—	—	—	—	—	—	1285	263
90	1213	254	1243	265	1340	250	1298	255
85	—	—	—	—	—	—	1309	241
80	1294	232	1303	247	1380	236	1318	236
70	1380	214	1363	230	1411	214	—	—
60	1450	192	1430	210	1431	184	—	—
50	1512	168	1495	200	1460	156	—	—
40	1565	147	1565	180	—	—	—	—
30	—	—	1623	162	—	—	—	—

водных смесей метилового и этилового спиртов в пределах указанных концентраций нами была обнаружена линейная зависимость α от концентрации. Поэтому для этих смесей, как показали наши расчеты, α может быть вычислен по эмпирическим формулам:

$$\alpha_{мет.} = (60 + 2,18g)\,10^{-5}, \quad \alpha_{эт.} = (110 + 1,71g)\,10^{-5},$$

где g — концентрация спирта в весовых процентах.

Следовательно, скорость звука в смесях $CH_3OH + H_2O$ в пределах 40—100% спирта для любой температуры (в условиях атмосферного давления) может быть вычислена по формуле:

$$v_t = v_{20}\,[1 - (60 + 2,18g)\,10^{-5}\Delta t].$$

Для смеси $C_2H_5OH + H_2O$ в пределах концентраций 30—100% спирта можно предложить аналогичную формулу:

$$v_t = v_{20}\,[1 - (110 + 1,71g)\,10^{-5}\Delta t].$$

Для смеси n-$C_3H_7OH + H_2O$ наблюдается более сложная зависимость α от концентрации.

В табл. 3 приведены значения скоростей ультразвука и температурных коэффициентов для водных смесей изобутилового и изоамилового спиртов. В данном случае величина α с понижением концентрации спирта тоже уменьшается.

Таблица 3

g % спирта	Изобутиловый спирт — вода		Изоамиловый спирт — вода	
	v_{20}	$\alpha \cdot 10^5$ град.$^{-1}$	v_{20}	$\alpha \cdot 10^5$ град.$^{-1}$
100	1210	278	1256	266
95	1231	270	1271	260
91	—	—	1285	252
90	1250	263	—	—
85	1265	256	—	—

В смесях, содержащих малое количество спирта, скорость ультразвука изменяется с температурой по довольно сложному закону (рис. 3—8). В таких смесях скорость ультразвука с температурой слабо возрастает, достигает максимального значения, в некотором интервале температур остается неизменной и затем медленно убывает. Так, в смеси $CH_3OH + H_2O$, содержащей 20% CH_3OH, скорость ультразвука достигает значения 1570 м/сек. при 20°C и практически не изменяется до температуры 45° C. Начиная с 45° C, скорость слабо уменьшается и при 80° C достигает значения 1530 м/сек.

И. Г. Михайлов [3], исследовавший водные смеси метилового спирта, на основании пересечения на графике изотерм скорость звука — концентрация при концентрации 20% спирта пришел к выводу, что скорость звука в смеси этой концентрации постоянна в широкой области температур.

Наши экспериментальные данные, во-первых, хорошо подтверждают этот важный в практическом отношении частный вывод И. Г. Михайлова; во-вторых, показывают, что скорость ультразвука практически остается неизменной и в других водно-спиртовых смесях с малой концентрацией спирта в широком интервале температур.

В связи со сказанным мы приводим табл. 4, в которой в 1-м столбце дана концентрация и химическая формула спирта, во 2-м — максимальная скорость ($v_{макс}$) ультразвука в смеси данной концентрации, в 3-м — область температур, в которой скорость ультразвука остается постоянной ($t_1 - t_2$).

Как показали наши измерения, в водных смесях н-бутилового и изобутилового спиртов в пределах 0—6% спирта с повышением концентрации спирта максимум скорости звука смещается в сторону низких температур.

Таблица 4

Количество спирта в смеси	$v_{макс}$	$t_1 - t_2$, °C
10% CH_3OH	1565	40—70
10% C_2H_5OH	1585	30—65
10% n-C_3H_7OH . . .	1575	30—50
4% n-C_4H_9OH . . .	1565	45—70
6% n-C_4H_9OH . . .	1570	40—60
6% C_4H_9OH (изо) .	1570	40—70

Из сопоставления графиков зависимости скорости ультразвука от температуры для водных смесей н-бутилового и изобутилового спиртов малых концентраций видно, что кривые для этих смесей одинаковых концентраций очень близки друг к другу. Это свидетельствует о том, что при малых концентрациях различия в структуре молекул спиртов мало сказываются на структуре смеси в целом.

Что касается высоких концентраций (85—100% спирта), то здесь структура молекул спирта определенно влияет на свойства смеси. В данном случае скорость ультразвука как в чистом изобутиловом спирте, так и в его смесях с водой значительно меньше, чем в н-бутиловом спирте и его водных смесях тех же концентраций.

Следует отметить, что скорость ультразвука в н-бутиловом и изоамиловом спиртах и их водных смесях до нас была измерена В. Ф. Ноздревым и В. И. Стремоусовым [17], однако их исследования не были столь систематическими, как в настоящей работе.

П. Е. Прозоров и В. Ф. Ноздрев [9] тщательно измерили скорость ультразвука в чистой воде и показали, что скорость ультразвука в воде сначала растет с температурой, а затем при температуре 65—70° С проходит через максимум. Внешне температурный ход кривых $v = f(t)$ (рис. 6—8) для малых концентраций спирта довольно близок к ходу кривой для воды. Однако для смесей наблюдается более отчетливое прохождение скорости ультразвука через широкий максимум. В связи с этим результаты наших экспериментальных исследований скорости ультразвука в смесях с малыми концентрациями спирта можно рассматривать как подтверждение результатов, приведенных П. Е. Прозоровым и В. Ф. Ноздревым для чистой воды.

На рис. 9—13 показаны результаты наших исследований зависимости скорости ультразвука от концентрации водных смесей метилового, этилового, н-пропилового и н-бутилового спиртов. На этих же рисунках, кроме наших данных, для сравнения нанесены результаты, полученные другими авторами [2, 3, 15], хорошо подтверждающие ход наших изотерм при низких температурах. Из рассмотрения рисунков следует, что в исследованных смесях при низких температурах скорость ультразвука увеличивается с концентрацией спирта, достигает максимума и затем уменьшается до значения скорости в чистом спирте. С повышением температуры максимум скорости ультразвука понижается и смещается в сторону компоненты с большей скоростью, т. е. в сторону воды. Для иллюстрации сказанного приводим табл. 5, где t — температура, g — концентрация спирта в весовых процентах, $v_{макс}$ — максимальная скорость звука в смеси при данной температуре.

На такое поведение максимума скорости ультразвука впервые обратил внимание П. Е. Прозоров [2], исследовавший водные смеси этилового спирта в ограниченном интервале температур.

Наши исследования водно-спиртовых смесей в более широкой области температур показали, что при высоких температурах скорость ультразвука с возрастанием концентрации спирта плавно уменьшается, не проходя через максимум (рис. 9—13).

Так, для смеси $CH_3OH + H_2O$ мы наблюдаем это при 70° С, для

$C_2H_5OH + H_2O$ — при 80° С, для n-$C_3H_7OH + H_2O$ — при 75° С. Это свидетельствует о том, что при высоких температурах свойства сме-

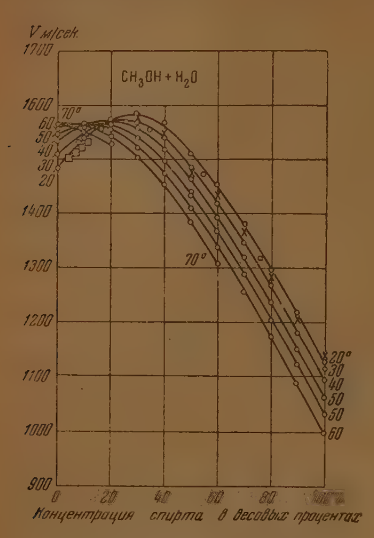


Рис. 9. Зависимость скорости ультразвука от концентрации водных смесей метилового спирта. × — П. Е. Прозоров для $t = 22°C$; □ — А. Г. Пасынский для $t = 20°C$; ○ — Н. И. Ларионов; ● — И. Г. Михайлов для $t = 25°C$

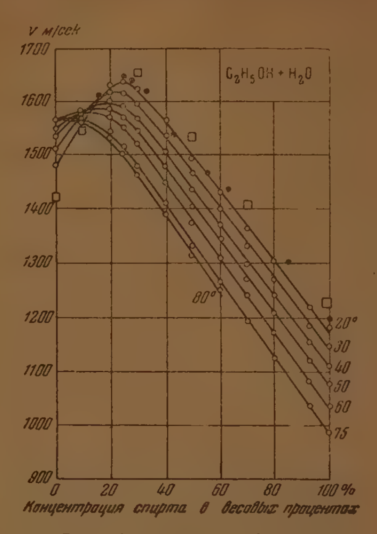


Рис. 10. Зависимость скорости ультразвука от концентрации водных смесей этилового спирта. □ — П. Е. Прозоров (для 10°С); ● — П. Е. Прозоров (для 23°С); ○ — Н. И. Ларионов

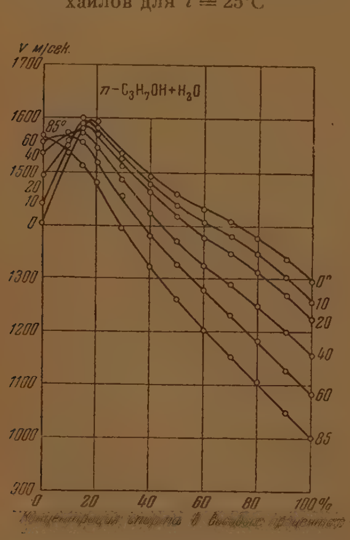


Рис. 11. Зависимость скорости ультразвука от концентрации водных смесей н-пропилового спирта

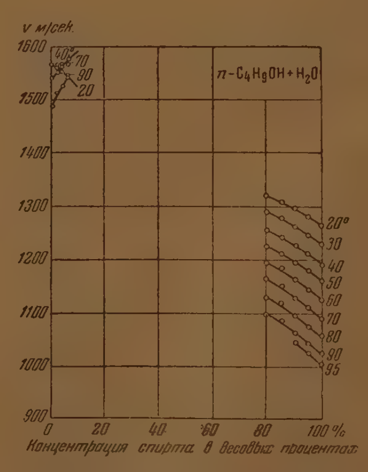
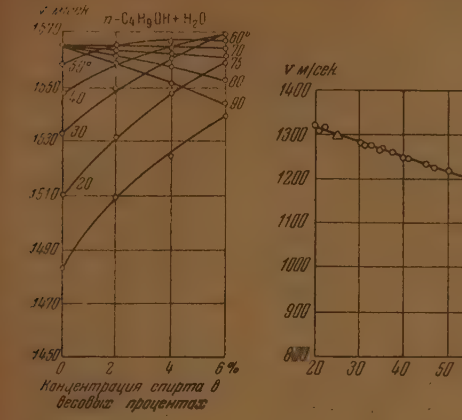


Рис. 12. Зависимость скорости ультразвука от концентрации водных смесей н-бутилового спирта

сей с ассоциированными компонентами приближаются к свойствам идеальных смесей.

В заключение следует отметить, что нами была измерена скорость

ультразвука в гексиловом спирте в пределах температур от 20 до 150° С. Такое исследование представляет определенный интерес, потому что скорость ультразвука в этом спирте в широких интервалах температур



13. **Зависимость скорости ультразвука от концентрации водных смесей н-бутилового спирта в области малых концентраций**

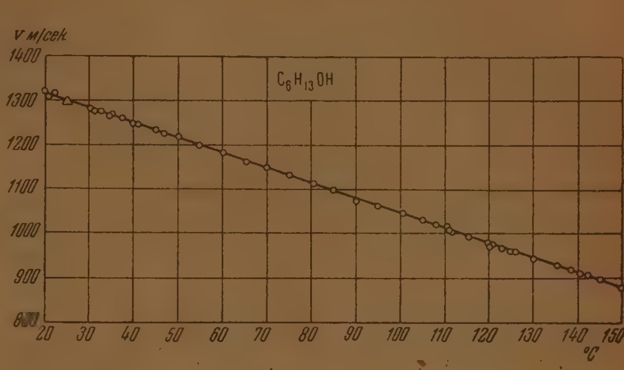


Рис. 14. Зависимость скорости ультразвука от температуры гексилового спирта. И. Г. Михайлов и А. М. Нижин; △ — ;. ○ — Н. И. Ларионов

еще никем не измерялась. Согласно имеющимся данным в литературе этот спирт был исследован в пределах 20—30° С [11—14, 15].

Качества нашего спирта характеризовались следующими данными:

$$\rho_4^{20} = 0{,}8180 \text{ г/см}^3, \quad n_D^{20} = 1{,}4200.$$

Таблица 5

t° С	g %	$v_{\text{макс}}$	t° С	g %	$v_{\text{макс}}$	t° С	g %	$v_{\text{макс}}$
$CH_3OH + H_2O$			$C_2H_5OH + H_2O$			n-$C_3H_7O + H_2O$		
20	36	1584	20	25	1635	0	19	1595
30	25	1575	30	22	1615	10	18,5	1593
40	20	1570	40	20	1600	20	18	1590
50	15	1565	50	15	1585	30	14	1585
60	10	1564	60	12	1580	40	13	1580
						50	11,5	1575
						60	10	1570

Результаты наших исследований, приведенные на рис. 14, свидетельствуют о том, что скорость ультразвука в гексиловом спирте является линейной функцией температуры, т. е. может быть вычислена по формуле (1), где

$$v_{20} = 1320 \text{ м/сек.}, \quad \alpha = 257 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}.$$

Водные смеси гексилового спирта мы не исследовали, так как этот спирт с водой почти не смешивается.

В результате тщательных измерений скорости ультразвука на основной частоте и на 3-м обертоне в пределах частот $3 \cdot 10^6$—$9 \cdot 10^6$ гц в исследованных смесях дисперсии скорости ультразвука не обнаружено.

Считаю приятным долгом выразить благодарность проф. В. Ф. Ноздреву за ценные советы и консультации, которыми я пользовался при выполнении этой работы.

Выводы

1. Разработана методика исследования скорости ультразвука в водных смесях спиртов в широких интервалах температур с сохранением их концентраций.

2. Осуществлено систематическое исследование скорости ультразвука в водных смесях метилового, этилового и н-пропилового спиртов в широкой области концентраций и температур и в водных смесях н-бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов в пределах растворимости спирта в воде и воды в спирте.

3. Экспериментально показано, что в водных смесях спиртов определенных концентраций скорость ультразвука является линейной функцией температуры и может быть вычислена по формуле

$$v_t = v_{20}\,(1 - \alpha\Delta t),$$

предложенной П. Е. Прозоровым и В. Ф. Ноздревым для чистых органических жидкостей. Обнаружена линейная зависимость α от концентрации смесей $CH_3OH + H_2O$ и $C_2H_5OH + H_2O$ и указаны пределы концентраций, в которых эта зависимость соблюдается.

4. Обнаружено, что во всех исследованных нами смесях с малой концентрацией спирта скорость ультразвука с температурой возрастает, проходит через широкий максимум и затем слабо уменьшается. Указаны концентрации смесей и области температур, в которых скорость ультразвука с температурой не изменяется.

5. Экспериментально нами, повидимому, впервые показано, что при 70° С для смеси $CH_3OH + H_2O$, при 80° С — для $C_2H_5OH + H_2O$ и при 75° С — для $C_3H_7OH + H_2O$ скорость ультразвука с повышением концентрации плавно уменьшается, не проходя через максимум.

6. Показано, что в гексиловом спирте скорость звука уменьшается с возрастанием температуры по линейному закону.

Московский областной
педагогический институт

Поступила
8.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тарасов, В. П. Беринг и А. А. Сидорова, Журн. физ. химии, 8, 372, 1936.
2. П. Е. Прозоров, Журн. физ. химии, 14, 147, 1940; Кандидатская диссертация, НИИФМГУ, 1939.
3. И. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, ГИТЛ, 1949.
4. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований, ГИТЛ, 1952.
5. А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 20, 981, 1946.
6. Н. И. Ларионов, Кандидатская диссертация, МОПИ, 1951.
7. В. Ф. Ноздрев, Кандидатская диссертация, НИИФ МГУ, 1941; ДАН, 53, 119, 1946; Вестн. МГУ, № 3, 45, 1948; ДАН, 63, 251, 1948. Докторская диссертация, НИИФ МГУ, 1950.
8. З. И. Авдусь, Кандидатская диссертация, МОПИ, 1950; Уч. зап. МОПИ, 18, 1951.
9. П. Е. Прозоров и В. Ф. Ноздрев, ЖЭТФ, 9, 265, 1939.
10. Hubbard, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 579, 1929.
11. И. Г. Михайлов и А. М. Нижин, ДАН, 58, 1689, 1947.
12. E. Freyer, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 1313, 1931.
13. W. Schaafs, Zs. Phys., 11, 110, 1939.
14. G. W. Willard, Journ. Acoust. Soc. Amer., 19, 235, 1947.
15. A. Weissler, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1634, 1948.
16. А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 20, 981, 1946.
17. В. Ф. Ноздрев и В. И. Стремоусов, Уч. зап. МОПИ, 18, 66, 1951.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ИЗОБУТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА КАК ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ

А. Д. Степухович и Э. С. Швер

Самотормозящийся характер распада индивидуальных парафиновых углеводородов в условиях, далеких от равновесия, установленный в работах А. И. Динцеса и А. В. Фроста [1], а также установление в наших и других работах [2—4] фактов гомогенного замедления и ускорения реакций термического распада парафинов малыми добавками некоторых органических и неорганических молекул позволяют в настоящее время утверждать, что реакции крекинга углеводородов происходят цепным путем через свободные радикалы, так как все указанные явления могут найти свое разумное объяснение только в рамках цепной теории.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение тормозящего действия добавок изобутилена и пропилена, вводимых специально в реакционную зону, на термический распад пропана и распространение развиваемой в прежних работах [4—6] количественной теории тормозящего действия органических молекул определенного строения на распад пропана.

По изучению влияния пропилена на распад пропана в прошлом были поставлены единичные опыты [7], на основании которых невозможно дать количественной трактовки явления. Влияние же изобутилена на распад низших парафинов до сих пор вообще не изучалось.

Опыты по термическому распаду пропана и пропана с добавками изобутилена или пропилена проводились статическим методом в вакуумной установке. Реактором служила кварцевая колба емкостью около 200 мл, которая на шлифе присоединялась к установке. Реактор помещался в тигельной печи, нагрев которой регулировался при помощи реостата и амперметра. Температура, при которой происходил распад, измерялась при помощи хромель-алюмелевой термопары компенсационным способом. Горячий спай термопары помещался в узкую кварцевую трубку, впаянную в реактор и доходившую почти до дна реактора, а холодный спай термопары находился при температуре тающего льда. Точность измерения температуры была 1° С, и колебания температуры в течение опыта не превышали $\pm 1°$ С. Перед каждым опытом вся система откачивалась до 10^{-4}—10^{-5} при помощи форвакуумного и металлического диффузионного двухступенчатого насосов. Процесс разложения отмечался по изменению давления в реакторе, измерявшегося при помощи манометра Мак-Леода.

Пропан синтезировался по В. В. Челинцеву из бромистого пропила в бензольной среде с применением дифениламина в качестве катализатора. После химической очистки, анализа и предварительного вымораживания пропан перепускался в одну из колб, припаянных к решетке установки, в которой хранился и забирался для смешения с добавкой. Синтезированные и очищенные пропилен и изобутилен хранились в откачанных колбах установки, откуда забирались для опытов.

Чистые газы перед каждым опытом смешивались в определенных пропорциях в смесителе, которым служил предреактор, соединенный с манометром Мак-Леода. Подготовленная смесь с точно известными и нужными отношениями углеводорода и добавки перепускалась в реактор, температура которого заранее устанавливалась равной температуре опыта. После перепускания смеси в реактор через 3—4 сек. время вполне достаточное для нагревания холодного газа и выравнивания давления, реактор с манометром Мак-Леода отключались от остальной установки, и измерялись начальное и последующие давления реагирующей смеси в реакторе через 30 сек., 1, 1,5, 2, 3 мин. и т. д.

Ниже приводятся результаты четырех серий опытов по распаду пропана, поставленных при одинаковом начальном давлении (10 мм) последнего, но в присутствии различных количеств изобутилена или пропилена, при температурах 590 и 620° С.

Распад пропана с добавками изобутилена

Влияние изобутилена на скорость распада пропана, изученное впервые, устанавливается из опытов, проведенных при давлении распадающегося пропана, равном приблизительно 10 мм, в которых от опыта к опыту постепенно увеличивалась концентрация добавок изобутилена. Результаты двух серий опытов при 590 и 620° С даны в табл. 1,2 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние добавок изобутилена на скорость распада пропана при 590° С

$p_{C_3H_8}$ мм	$p_{i\text{-}C_4H_8}$ мм	% $i\text{-}C_4H_8$ по отношен. к C_3H_8	Процент распада (x) за время в минутах: 0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10
9,93	0	0	1,8	3,1	4,8	5,1	6,4	7,5	8,6	9,4	10,9	12,2
9,86	0,05	0,5	1,4	2,3	3,3	4,2	5,5	6,5	7,4	8,3	9,8	11,1
9,92	0,1	1	1,2	2,1	3,0	3,7	5,0	6,1	7,1	8,1	9,7	11,1
9,91	0,2	2	1,0	1,9	2,7	3,4	4,6	5,7	6,6	7,5	9,0	10,3
9,86	0,3	3	0,9	1,7	2,4	3,1	4,4	5,5	6,5	7,4	8,9	10,1
9,78	0,49	5	0,8	1,5	2,2	2,8	3,9	5,0	5,9	6,9	8,4	9,5
9,92	0,68	6,9	0,7	1,3	1,9	2,5	3,6	4,6	5,5	6,4	7,9	9,2
9,71	0,97	10,03	0,7	1,3	1,9	2,5	3,6	4,6	5,6	6,4	7,8	9,4
10,00	1,18	11,8	0,7	1,3	1,9	2,5	3,6	4,6	5,6	6,5	8,1	9,3
9,87	1,47	14,9	0,7	1,3	1,9	2,5	3,6	4,6	5,6	6,5	8,0	9,3
9,74	1,65	17,0	0,7	1,3	1,9	2,6	3,7	4,7	5,7	6,5	8,1	9,4
9,93	1,97	19,8	0,7	1,3	1,9	2,5	3,6	4,5	5,4	6,2	7,8	9,4

Таблица 2

Влияние добавок изобутилена на скорость распада пропана при 620° С

$p_{C_3H_8}$ мм	$p_{i\text{-}C_4H_8}$ мм	% $i\text{-}C_4H_8$ по отношен. к C_3H_8	Процент распада (x) за время в минутах: 0,5	1	1,5	2	3	4	6	8	10
9,87	0	0	3,9	6,6	8,5	10,0	12,5	14,5	17,2	19,1	21,0
9,95	0,05	0,5	3,1	5,5	7,1	8,3	10,7	12,2	14,7	16,7	17,8
9,67	0,1	1	2,9	5,0	6,7	8,1	9,9	11,7	14,8	16,9	18,7
9,78	0,2	2	2,4	4,4	6,2	7,7	9,6	11,3	14,4	16,9	18,9
9,60	0,3	3,1	2,3	4,2	5,7	7,0	8,8	10,4	13,6	16,0	17,7
9,72	0,48	4,9	2,1	3,9	5,4	6,8	8,5	10,1	12,6	14,9	16,9
9,65	0,68	7,1	1,9	3,6	5,0	6,3	8,0	9,5	12,0	13,9	15,5
9,70	0,97	10	1,7	3,1	4,4	5,5	7,3	8,8	11,1	13,1	14,6
9,60	1,16	12,1	1,7	3,1	4,4	5,6	7,3	8,7	11,1	13,2	14,6
9,60	1,45	15,2	1,7	3,2	4,4	5,7	7,3	8,5	10,9	13,1	14,9
9,79	1,69	17,3	1,7	3,2	4,5	5,8	7,3	8,7	11,2	13,1	14,6
9,73	1,94	20	1,7	3,1	4,4	5,4	7,2	8,5	10,9	12,8	14,4
9,89	2,98	30,2	1,7	3,1	4,4	5,7	7,5	8,0	11,2	13,1	14,7

Как видно, приблизительно при 7% (590° С) и при 10% (620° С) добавки изобутилена от взятого углеводорода наступает практически насыщение в тормозящем действии изобутилена, и с дальнейшим увеличением добавки скорость не изменяется.

Мономолекулярная константа в состоянии насыщения обнаруживает постоянство. Это подтверждает предположение о том, что в состоянии насыщения все образующиеся радикалы погашаются тормозящим продуктом, и скорость распада, повидимому, становится равной скорости

первичного разрыва молекулы углеводорода по С — С (или С — Н) связи или близкой к ней.

Состояние насыщения соответствует следующим значениям скорости w_0, рассчитываемой из выражения $w = k_1 c_{C_3H_8}$ для полностью заторможенной реакции:

$$\text{при } T = 590°\,\text{C} \quad w_0 = 2{,}52 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{при } T = 620°\,\text{C} \quad w_0 = 5{,}75 \cdot 10^{-6}.$$

Количественная обработка опытных данных, помещенных в табл. 1 и 2, производилась при помощи уравнения, предложенного одним из нас [5, 6] и имеющего вид:

$$\frac{1}{w - w_0} = A + BC_{\text{доб.}} \qquad (1)$$

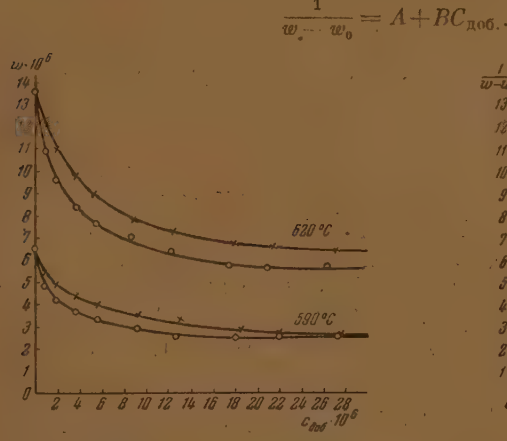


Рис. 1. Зависимость скорости распада пропана от концентрации добавок изобутилена (○) и пропилена (×)

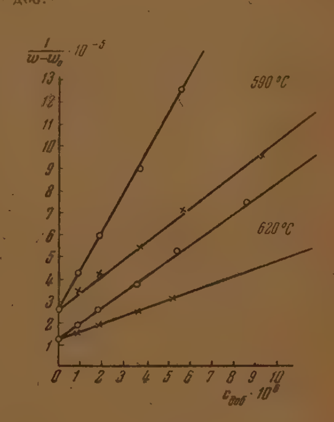


Рис. 2. Зависимость $\dfrac{1}{w - w_0}$ от концентрации добавок изобутилена (○) и пропилена (×) для $t = 0{,}5$ мин.

Рис. 2 показывает, что величины, обратные $w - w_0$, рассчитанные для различных концентраций изобутилена и времени распада 0,5 мин., хорошо укладываются на прямую. Выполнимость уравнения (1) доказывает цепной характер реакции распада пропана в условиях опытов. Тормозящее влияние изобутилена на распад пропана состоит в обрыве реакционных цепей путем связывания активных радикалов молекулами изобутилена с образованием менее активных радикалов.

Величины B и A, определяемые на опыте из наклона и ординаты в начале получающейся прямой и характеризующие тормозящее действие добавки и прочих задерживающих развитие цепей факторов, для изобутилена получаются равными (время реакции равно 30 сек.):

$$\text{при } T = 590°\,\text{C} \quad A = 2{,}76 \cdot 10^{-5}, \quad B = 1{,}69 \cdot 10^{-11};$$
$$\text{при } T = 620°\,\text{C} \quad A = 1{,}32 \cdot 10^{-5}, \quad B = 0{,}73 \cdot 10^{-11}.$$

В частности, постоянная B определяется при заданном давлении углеводорода отношением константы скорости реакции торможения изобутиленом к произведению констант реакций зарождения и развития цепи [6] и может служить относительной количественной характеристикой тормозящего действия добавки. С возрастанием температуры относительное тормозящее действие изобутилена уменьшается.

Распад пропана с добавками пропилена

Результаты исследования влияния пропилена на скорость распада пропана при тех же начальном давлении пропана и температурах приведены в табл. 3, 4. Данные табл. 3 и 4 показывают, что пропилен тормозит распад пропана, но, как видно из сравнения с данными табл. 1 и 2, слабее, чем изобутилен, и в торможении пропиленом наступает насыщение при значительно большем проценте добавки (12 при 590° С и 16 при 620° С), как это видно на рис. 1. Кривая скорости заторможенного пропиленом распада медленно подходит к кривой скорости распада пропана, заторможенного изобутиленом, так что достигается то же самое значение w_0. Одинаковость величин w_0, соответствующей состоянию насыщения, в случае пропилена и изобутилена доказывает, что w_0 является характеристикой углеводорода и при прочих равных условиях не зависит от тормозящей добавки.

Таблица 3

Влияние добавок пропилена на скорость распада C_3H_8 при 590° С

$p_{C_3H_8}$, мм	$p_{C_3H_6}$, мм	% C_3H_6 по отнош. к C_3H_8	Процент распада (x) за время в минутах									
			0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10
9,93	0	0	1,8	3,1	4,2	5,1	6,4	7,5	8,6	9,4	10,9	12,2
9,92	0,05	0,5	1,5	2,7	3,8	4,6	5,9	7,0	8,0	8,9	10,6	11,8
9,92	0,1	1	1,3	2,5	3,5	4,3	5,6	6,7	7,7	8,6	10,3	11,5
9,70	0,2	2	1,2	2,3	3,2	3,9	5,2	6,4	7,5	8,4	10,1	11,4
9,81	0,3	3	1,1	2,0	2,8	3,6	4,8	5,9	6,9	7,8	9,5	10,8
9,80	0,5	5	1,0	1,8	2,6	3,2	4,4	5,9	6,5	7,4	9,1	10,4
9,83	0,7	6,9	0,9	1,7	2,4	3,0	4,2	5,2	6,2	7,2	8,7	10,2
9,80	1,0	9,98	0,8	1,5	2,2	2,8	3,9	4,9	5,8	6,7	8,4	9,9
9,89	1,18	11,9	0,75	1,4	2,0	2,6	3,6	4,6	5,5	6,5	8,1	9,4
9,97	1,48	14,8	0,7	1,3	1,9	2,5	3,6	4,5	5,3	6,2	7,8	9,2
9,89	1,67	16,8	0,7	1,3	1,9	2,5	3,6	4,5	5,4	6,4	7,9	9,2
10,01	2,0	19,8	0,7	1,3	1,9	2,5	3,6	4,5	5,4	6,3	7,8	9,1

Таблица 4

Влияние добавок пропилена на скорость распада пропана при 620 °С

$p_{C_3H_8}$, мм	$p_{C_3H_6}$, мм	% C_3H_6 по отнош. к C_3H_8	Процент распада (x) за время в минутах								
			0,5	1	1,5	2	3	4	6	8	10
9,87	0	0	3,9	6,6	8,5	10,0	12,6	14,5	17,2	19,1	21,0
9,93	0,05	0,5	3,5	6,0	7,9	9,7	12,4	14,4	17,2	19,1	20,7
9,73	0,1	1	3,2	5,6	7,6	9,2	11,8	13,9	16,8	19,0	20,7
9,66	0,2	2	2,9	5,1	6,9	8,5	10,9	13,0	16,3	18,5	20,3
9,80	0,3	2,94	2,6	4,6	6,4	7,9	10,5	12,4	15,6	17,7	19,5
9,75	0,5	5,13	2,3	4,1	5,7	7,2	9,8	11,9	15,0	17,2	19,0
9,96	0,69	7,03	2,1	3,7	5,3	6,6	9,2	11,6	14,5	16,7	18,6
9,76	0,97	10,21	2,0	3,7	5,1	6,5	9,1	11,3	14,2	16,5	18,4
9,97	1,19	11,95	1,9	3,6	5,0	6,3	8,9	11,2	14,6	17,0	18,7
9,81	1,49	15,49	1,9	3,6	5,0	6,3	8,9	10,9	14,4	16,7	18,3

Опытные данные по торможению пропиленом также хорошо удовлетворяют уравнению (1), как это видно из рис. 2.

Величины A и B для пропилена, представляющие ординату вначале и наклон прямой, при времени реакции, равном 0,5 мин., имеют следующие значения:

$$\text{при } T = 590^\circ \text{C} \quad A = 2{,}76 \cdot 10^5, \quad B = 0{,}74 \cdot 10^{11};$$
$$\text{при } T = 620^\circ \text{C} \quad A = 1{,}32 \cdot 10^5, \quad B = 0{,}32 \cdot 10^{11}.$$

Величины A, получающиеся одинаковыми из опытов с различными добавками, должны быть и из теоретических соображений одинаковыми для одного и того же углеводорода, так как A определяется величиной скорости, с которой распадается углеводород в заданных условиях при отсутствии добавки. При низких давлениях, как было показано одним из нас [6], величина A определяется отношением константы скорости захвата активных радикалов стенкой к произведению констант реакций зарождения и развития цепей при фиксированном давлении.

Отношение величин B для различных добавок, в случае некоторого углеводорода при определенной температуре, дает возможность сравнить тормозящее действие различных молекул и теоретически равно отношению констант скоростей связывания активных радикалов различными добавками [6]. Вместе с тем это отношение позволяет нам подойти к оценке относительной эффективности самых различных молекул, выступающих в роли тормозящих добавок, в однотипных реакциях, так как в роли активных радикалов при низких давлениях выступают почти всегда H или CH_3 радикалы (и реже C_2H_5).

Отношение величин B для времени 0,5 мин. получается следующим:

$$\text{при } T = 590^\circ\text{C} \quad \frac{B_{i\text{-}C_4H_8}}{B_{C_3H_6}} = \frac{k_{i\text{-}C_4H_8}}{k_{C_3H_6}} = 2{,}3;$$

$$\text{при } T = 620^\circ\text{C} \quad \frac{B_{i\text{-}C_4H_8}}{B_{C_3H_6}} = \frac{k_{i\text{-}C_4H_8}}{k_{C_3H_6}} = 1{,}99.$$

Следовательно, изобутилен тормозит распад пропана приблизительно в два раза сильнее, чем пропилен при 620° С, и с уменьшением температуры это различие еще более усиливается. С повышением температуры различие в тормозящем действии уменьшается. Эти результаты можно объяснить, если предположить, что различные действия добавок обусловлены различием в энергиях активации для реакций связывания активных радикалов пропиленом и изобутиленом, происходящих с образованием неактивных радикалов.

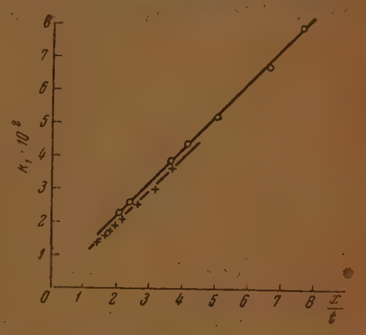


Рис. 3. Влияние глубины реакции на мономолекулярную постоянную скорости пропана. ○ — C_3H_8 при 620° С и $p_0 = 9{,}87$ мм; × — C_3H_8 при 590°С и $p_0 = 9{,}93$ мм

Поставленные для контроля опыты по распаду чистого пропана, проведенные при начальном давлении последнего, равном приблизительно 10 мм, и служившие одновременно началом отсчета в табл. 1, 2, 3, 4, показали, что с глубиной распада мономолекулярная постоянная скорости падает. При этом данные этих опытов удовлетворяют уравнению Фроста — Динцеса, как видно из рис. 3, а коэффициент торможения β, входящий в это уравнение, был найден равным 0,99, как в одной из наших работ [7].

Представляется несколько возможностей для объяснения полученных результатов. Более сильное тормозящее действие, которое оказывает изобутилен по сравнению с пропиленом на распад пропана, можно объяснять большей скоростью образования неактивных третичных изобутил-радикалов

$$H + is\text{-}C_4H_8 \rightarrow CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - CH_3$$

по сравнению со скоростью образования изопропил-радикалов

$$H + C_3H_6 \rightarrow H_3C - \overset{H}{\overset{|}{C}} - CH_3$$

В свою очередь, бо́льшая величина константы скорости торможения изобутиленом может определяться меньшей величиной энергии активации, необходимой для присоединения H-атома к молекуле изобутилена, по сравнению с аналогичной реакцией в случае пропилена. Это приводит к заключению о большей реакционной способности двойной связи при углероде третичного замещения и вместе с тем к тому выводу, что химическая активность связи, образованной π-электронами, зависит от характера радикалов, стоящих при ней.

Однако, несмотря на правдоподобность с химической точки зрения, подобное объяснение предполагает, во-первых, достаточную устойчивость изопропил- и изобутил-радикалов и, во-вторых, то, что в качестве активного радикала, развивающего цепь, выступает только атом H, но не CH_3-радикал.

В случае, если развивающим цепь является CH_3-радикал, мы встречаемся с той трудностью, что, как показывают проведенные нами расчеты по методу переходного состояния [8], изобутилен не может связывать метил-радикалов путем присоединения по месту двойной связи, так как в результате образуется крайне неустойчивый в кинетическом отношении радикал. Перед такой же трудностью мы оказываемся и при объяснении торможения пропиленом путем присоединения CH_3-радикалов по месту двойной связи, если только не допустить изомеризации образующегося радикала в третичный изобутил, благодаря миграции водорода:

$$\overline{CH_3} + CH_3CH = CH_2 \rightarrow CH_3 - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_3$$

Подобная миграция не исключена, но потребует преодоления некоторого небольшого потенциального барьера и поэтому может пойти медленнее, чем распад образовавшегося сначала радикала, несмотря на термодинамическую разрешенность перехода его в более устойчивый радикал.

Таким образом, если распад углеводорода идет с участием H- и $\overline{CH_3}$-радикалов, выступающих на равных основаниях, а в случае пропана, судя по составу продуктов, должен превалировать в зоне распада $\overline{CH_3}$-радикал ($CH_4 > H_2$), то оказывается невозможным объяснить полученные нами опытные данные по сравнительному торможению изобутиленом и пропиленом распада пропана (аналогичные соотношения получены нами и для других углеводородов) путем механизма торможения, состоящего в присоединении активного радикала по месту двойной связи, так как изобутилен не образует устойчивых радикалов с $\overline{CH_3}$.

Объяснение различия в наблюденных тормозящих эффектах изобутилена и пропилена за счет стерических факторов и их температурной зависимости для реакции присоединения даже в случае H-атомов, повидимому, является невозможным.

Далее, если в реакции торможения непосредственно участвует двойная связь молекул добавки, то остается также непонятным поведение этилена, добавки которого не тормозят распад этана и других углеводородов [3].

В случае CH_3-радикалов (а равно и H-атомов) существует также возможность превращения активных радикалов в неактивные при торможении молекулами, содержащими двойную связь, и другим путем. Приняв

во внимание, что двойная связь значительно ослабляет связь C — H в группе CH_3, стоящей по соседству с углеродом, несущим кратную валентность, а также энергетическую выгодность образования молекул H_2 и CH_4, можно, повидимому, избежать возникших затруднений, если считать, что молекулы пропилена и изобутилена могут связывать как H-, так и CH_3-радикалы путем отрыва последними атома водорода от молекулы тормозящей добавки по месту ослабленной связи C — H. Этот процесс может потребовать малой энергии активации. При этом сами пропилен или изобутилен переходят в аллил- или изобутенил-радикалы, достаточно устойчивые.

Подобный механизм может объяснить, почему C_2H_4 не тормозит. Однако остается непонятным, почему смесь бутиленов не тормозит распада этана [3]. Например, β-бутилен вследствие симметричной структуры может иметь действие, отличное от действия α-бутилена. Во всяком случае, вопрос о поведении этих молекул как тормозящих добавок требует еще детальной экспериментальной проверки.

В свете результатов, полученных при изучении сравнительного тормозящего действия изобутилена и пропилена, становится ясным, что механизм торможения распада парафиновых углеводородов молекулами некоторых олефинов, состоящий в присоединении, возможен, повидимому, только в тех случаях, когда основным радикалом является атом водорода. В случае же пропана, при распаде которого ведущим радикалом является и $\overline{CH_3}$, более вероятным механизмом торможения является отрыв активным радикалом атома водорода от молекулы олефина с превращением последней в неактивный радикал типа аллила.

Опираясь на полученные опытные данные и на основе количественной теории торможения, развитой для общего случая радикально-цепного механизма распада углеводородов [6], можно провести вычисление энергий активации и констант скоростей реакций торможения развития цепей изобутиленом и пропиленом и реакций захвата активных радикалов стенкой, имеющих наряду с торможением существенное значение в области низких давлений.

Для проведения расчетов была принята следующая схема радикально-цепного механизма распада пропана в присутствии добавок, составленная на основе имеющихся сведений о составе продуктов реакции [7], в которой рассматриваются лишь односторонние реакции.

Таблица 5

	Реакция	Константа скорости k	Энергия активации E, ккал
1	$C_3H_8 \rightarrow \overline{CH_3} + \overline{C_2H_5}$	k_0	$E_0 = 71{,}5$
2 а)	$\overline{CH_3} + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + i\overline{C_3H_7}$	k_1	$E_1 = 8{,}7$
2 б)	$\overline{CH_3} + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + n\text{-}\overline{C_3H_7}$	k_1'	$E_1' = 9{,}5$
3	$\overline{C_2H_5} \rightarrow H + C_2H_4$	k_3	$E_3 = 38$
4 а)	$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + i\text{-}\overline{C_3H_7}$	k_2	$E_2 = 8{,}7$
4 б)	$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + n\text{-}\overline{C_3H_7}$	k_2'	$E_2' = 9{,}5$
5	$i\text{-}\overline{C_3H_7} \rightarrow H + C_3H_6$	k_4	$E_4 = 40$
6	$n\text{-}\overline{C_3H_7} \rightarrow \overline{CH_3} + C_2H_4$	k_5	$E_5 = 18$
7	$\overline{R}(H, \overline{CH_3})$ + стенка → адсорбат	$k_{ст.}$	$E_{ст.}$
8	$\overline{R}(H, \overline{CH_3})$ + добавка → RH + + $\overline{R}_{неакт.}$	$k_{торм}$	$E_{торм}$

Величины энергий активации для реакций 1, 2, 4 взяты из работы В. В. Воеводского [10]. Скорость цепного распада пропана w в соответ-

ствии с принятой схемой можно представить следующим выражением:

$$w = k_0 [C_3H_8] + k_1 [Y] [C_3H_8] + k_1' [Y] [C_3H_8] + k_2 [Z] [C_3H_8] + k_2' [Z] [C_3H_8] \quad (2)$$

в котором $[Y]$, $[Z]$ — концентрации $\overline{CH_3}$- и H-радикалов соответственно.

В этой схеме реакция (1) является реакцией термического зарождения цепи, в результате которой появляется активный центр $\overline{CH_3}$ и относительно устойчивый радикал $\overline{C_2H_5}$, который, распадаясь, дает второй активный центр — H, развивающий цепь наряду с $\overline{CH_3}$-радикалами. Реакции 2а, 2б и 4а дают развитие цепи. Обрыв цепи может происходить на стенке и в объеме. Обрыв на стенке можно рассматривать как захват поверхностью стенки радикала с образованием некоторого химического соединения — адсорбата [11]. Обрыв в объеме может происходить путем рекомбинации радикалов либо путем дезактивации их на молекулах добавки и продуктов распада с образованием некоторого устойчивого радикала [5].

В условиях низких давлений концентрация радикалов мала, и вероятность их рекомбинации незначительна. Следовательно, этой реакцией можно пренебречь по сравнению с остальными способами обрыва цепей. Что касается обрыва цепей на молекулах тормозящей добавки, то, как отмечалось, он может происходить двумя путями — либо активный радикал присоединяется к молекуле олефина, либо он отрывает от последней H-атом. В обоих случаях образуется новый более устойчивый в отношении реакционноспособности и дальнейшего развития цепи радикал. Однако первый путь неприемлем для $\overline{CH_3}$ в случае изобутилена, так как в результате присоединения $\overline{CH_3}$ к изобутилену образуется неустойчивый радикал, который согласно известному правилу должен сразу же распадаться. Как показали проведенные нами по методу переходного состояния расчеты [8] стерических факторов для реакции

$$\overline{CH_3} + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{|}{C} - CH_2 \vdots - CH_3,$$

образующийся изоамил-радикал должен быть неустойчивым и со стороны этой кинетической характеристики. Таким образом, трудно представить, что изобутилен, который тормозит распад C_3H_8, по нашим данным сильнее, чем пропилен, обрывает цепи путем присоединения активных радикалов.

Такая возможность для него имеется лишь в случае H-атомов. Что касается C_3H_6, то его добавки могут тормозить цепной распад путем присоединения H и $\overline{CH_3}$ с образованием менее активных изопропил- и третичного изобутил-радикалов. Правда, последний может образоваться только в результате параллельно или последовательно происходящей миграции атома H к наиболее гидрогенизированному атому углерода в молекуле пропилена

$$\overline{CH_3} + CH_3CH = CH_2 \rightarrow CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3 \atop |}{\underset{|}{C}} - CH_3.$$

Вообще, подобное перераспределение водорода было бы в духе известного правила В. В. Марковникова.

Однако если предположить, что пропилен связывает активные радикалы путем присоединения как H-, так и $\overline{CH_3}$-радикалов, изобутилен же может присоединять лишь атомы H с образованием относительно устойчивых, неактивных радикалов, а при распаде пропана H и $\overline{CH_3}$ должны выступать по крайней мере в равной мере ($CH_4 > H_2$), то оказывается затруднительным объяснить опытные результаты по сравнительному тор-

можению добавками изобутилена и пропилена *. Предположить же, что в случае пропилена и изобутилена мы имеем различный механизм тормозящего действия этих молекул на развивающиеся цепи является слишком искусственным. К тому же для такого предположения не имеется никаких оснований.

Если предположить теперь, что механизм тормозящего действия в обоих случаях одинаков и состоит в превращении активных радикалов в менее активные, то вероятнее принять, что активный радикал отрывает атом H от метильной группы молекулы олефина с переходом последней в более устойчивый аллил- или изобутилен-радикалы ($\overline{C_3H_5}$ и $\overline{C_4H_7}$), что и учитывается реакцией 8.

Далее, опираясь на приведенную схему и полученные ранее теоретические выводы [6], можно показать, во-первых, что кинетика заторможенного добавками изобутилена или пропилена распада должна описываться уравнением вида (1) [5], в котором величины A и B выражаются через константы скоростей соответствующих реакций схемы.

Затем, на основании опытных данных и полученных теоретических выражений для величин A и B через константы скоростей можно оценить величины энергий активации реакций [7] и [8] и сами значения констант скоростей реакций торможения и захвата радикалов стенкой.

Для упрощения расчетов можно с небольшой погрешностью принять, что $w_1 = w_2$, т. е.

$$k_1 [\overline{CH_3}] [C_3H_8] = k_2 [H] [C_3H_8],$$

так как величины констант k_1 и k_2 довольно близки друг к другу, так же как и концентрации $[\overline{CH_3}]$ и $[H]$. То же самое можно предположить и относительно скоростей w'_1 и w'_2, т. е. что они равны.

Тогда полная скорость (2) приобретает вид:

$$w = w_0 + 2w_1 + 2w_1' = k_0 [C_3H_8] + 2 (k_1 + k_1') [Y] [C_3H_8]. \qquad (3)$$

Концентрацию $[Y]$ найдем из того условия, что при стационарном процессе число образующихся ежесекундно активных центров должно равняться числу актов гибели цепи:

$$k_0 [C_3H_8] = k_{ст.} [Y] + k_{торм.} [Y] [x_0], \qquad (4)$$

где $[x_0]$ — концентрация тормозящей добавки.

Отсюда для $[Y]$ имеем

$$[Y] = \frac{k_0 [C_3H_8]}{k_{ст.} + k_{торм.} [x_0]}. \qquad (5)$$

Подставляя (5) в выражения для скорости (3), получаем

$$w = w_0 + \frac{2 (k_1 + k_1') k_0 [C_3H_8]^2}{k_{ст.} + k_{торм.} [x_0]}, \qquad (6)$$

которое можно представить в следующем виде:

$$\frac{1}{w - w_0} = \frac{k_{ст.}}{2k_0 (k_1 + k_1') [C_3H_8]^2} + \frac{k_{торм.} [x_0]}{2k_0 (k'_1 + k_1') [C_3H_8]^2}. \qquad (7)$$

Очевидно, что (7) идентично уравнению (1).

---

* В особенности это относится к случаю распада бутана, где в составе продуктов почти нет водорода и развитие цепи идет, повидимому, в основном через $\overline{CH_3}$-радикалы

Из сопоставления (7) и (1) для величин A и B находим выражения:

$$A = \frac{k_{\text{ст.}}}{2k_0\,(k_1 + k_1')\,[C_3H_8]} \text{ и } B = \frac{k_{\text{торм.}}}{2k_0\,(k_1 + k_1')\,[C_3H_8]^2}. \qquad (8)$$

Так как значения A и B известны из опыта, то после предварительной оценки констант скоростей реакции зарождения цепей (k_0) и констант скоростей реакций развития цепей (k_1 и k_1') из выражений (8) можно вычислить $k_{\text{торм.}}$ и $k_{\text{ст.}}$.

Для константы k_0 может быть в первом приближении взята опытная величина k распада, соответствующая состоянию насыщения и имеющая следующие значения:

$$T = 590^\circ\,\text{C} \quad k_0 = 1{,}38\cdot10^{-2};$$

$$T = 620^\circ\,\text{C} \quad k_0 = 3{,}36\cdot10^{-2}.$$

Константы k_1 и k_1' рассчитывались по формуле для бимолекулярных реакций, причем стерический фактор для этих реакций брался равным 10^{-3}, согласно нашим расчетам, согласующимся с имеющимися в литературе данными [9, 12].

Величины констант k_1 и k_1' представлены в табл. 6.

Таблица 6

Значения констант скоростей реакций развития цепей

№ реакции	Константа	$T = 590°$C	$T = 620°$C
2а	k_1	$2{,}92\cdot10^6$	$3{,}49\cdot10^6$
2б	k_1'	$1{,}84\cdot10^6$	$2{,}25\cdot10^6$

На основании опытных значений A и B и величин k_0, k_1 и k_1' по уравнениям (8) были вычислены значения констант скоростей реакций торможения ($k_{\text{торм.}}$) и обрыва цепей на стенках, которые помещены в табл. 7. Из отношения констант, помещенных в табл. 7, взятых для различных температур, можно найти энергии активации реакций обрыва цепей на молекулах добавок и обрыва цепей на стенке.

Таблица 7

Значения констант скоростей реакций торможения и обрыва цепей на стенках добавками изобутилена и пропилена

	Реакция	Величины $k_{\text{торм.}}$ и $k_{\text{ст.}}$ при $T = 590°$C	Величины $k_{\text{торм.}}$ и $k_{\text{ст.}}$ при $T = 620°$C	$E_{\text{акт.}}$ ккал
1	$\overline{R}(H, \overline{CH_3}) + i\text{-}C_4H_8 \rightarrow RH + i\text{-}\overline{C_4H_7}$	$7{,}2\cdot10^8$	$7{,}8\cdot10^8$	4,1
2	$\overline{R}(H, \overline{CH_3}) + C_3H_6 \rightarrow RH + \overline{C_3H_5}$	$3{,}15\cdot10^8$	$3{,}56\cdot10^8$	6,4
3	$\overline{R}(H, \overline{CH_3})$ + стенка $\rightarrow$ адсорбат	$1{,}18\cdot10^3$	$1{,}5\cdot10^3$	12,3

Как видно из табл. 7, величины энергий активации для реакций связывания активных радикалов изобутиленом и пропиленом оказались небольшими, порядка нескольких килокалорий, и разница между ними равна 2,3 ккал.

Кроме того, на основании (5) вычислялась концентрация радикалов, которая оказалась порядка 10^{-9}—10^{-10} моль/л, что неплохо согласуется

с имеющимися в литературе данными по определению концентраций радикалов методом орто-пароводородной конверсии в зоне распада пропана [13].

Низкое значение энергии активации отрыва атома Н от метильной группы в молекуле изобутилена или пропилена активным радикалом указывает не только на то, что двойная связь в молекуле олефина ослабляет связь С — Н в метильных группах, но также и на то, что в присутствии радикала энергия активации отрыва водорода гораздо меньше энергии прочности связи, что как-раз подтверждает соображения, развиваемые за последнее время Н. Н. Семеновым на этот счет [11].

Выводы

1. Изучено влияние молекул добавок изобутилена и пропилена на кинетику распада пропана при давлении распадающегося пропана ~10 мм и температурах 590 и 620° С.

2. Показано, что изобутилен тормозит распад пропана сильнее, чем пропилен, причем в обоих случаях наступает состояние насыщения в торможении, соответствующее одной и той же величине остаточной скорости w_0, являющейся характеристикой углеводорода при заданных условиях.

3. Доказана применимость уравнения (1) к случаю распада пропана в присутствии добавок пропилена и изобутилена. Тем самым при помощи метода «прямой» [4] доказан цепной характер распада пропана в указанных условиях.

4. Доказано на примере пропана, что изобутилен относится к продуктам распада парафинов, замедляющим этот распад.

5. Вычислено отношение констант скоростей реакций торможения пропана изобутиленом и пропиленом при двух температурах.

6. Показано, что с повышением температуры относительное тормозящее действие добавок уменьшается и различие в тормозящих эффектах сглаживается.

7. Высказано предположение, что механизм образования неактивных радикалов при торможении добавками путем реакции присоединения активных радикалов к молекулам пропилена и изобутилена может иметь место только в случае атомов Н, но не $\overline{CH}_3$-радикалов.

8. Дан предположительный механизм действия изобутилена, объясняющий возможность связывания изобутиленом CH_3-радикалов.

9. На основе общей теории торможения [6] радикально-цепного механизма распада углеводородов выведено уравнение (1) для распада пропана.

10. На основании полученных опытных данных по торможению распада пропана добавками изобутилена и пропилена и выведенного из схемы уравнения (1) вычислены константы скоростей и энергии активации реакций торможения цепей на молекулах изобутилена и пропилена и обрыва цепей на кварцевой стенке.

11. Механизм торможения распада пропана изобутиленом или пропиленом по отношению к $\overline{CH}_3$-радикалам состоит в превращении активных $\overline{CH}_3$-радикалов в неактивные типа аллил- или изобутенил-радикалов, повидимому, путем отрыва Н-атома от метильных групп молекул олефина.

12. Проведенные расчеты показывают, что энергия активации реакций торможения, идущих с участием радикалов, может быть много меньше энергии прочности отдельной связи, с отрывом которой идет процесс, и таким образом реакционноспособность молекул с прочными связями в присутствии радикалов совсем другая, нежели в присутствии насыщенных молекул.

Саратовский государственный университет

Поступила 9.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Динцес, А. В. Фрост, ДАН, 3, 7, 510, 1934.
2. А. И. Динцес. А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Бюлл. Гос. ин-та высоких давлений, 3, 6, 4, 1934.
3. А. И. Динцес, Д. А. Квятковский, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 7, 1754, 1937; А. В. Фрост, Усп. химии, 7, 956, 1939.
4. А. Д. Степухович, Журн. общ. химии, 15, 341, 1945.
5. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 24, 513, 1950.
6. А. Д. Степухович, ДАН, 85,5, 1953.
7. А. Д. Степухович, Н. Л. Князева, Н. И. Жалейко, Уч. зап. СГУ, 21, вып. химич., 3, 1949.
8. А. Д. Степухович, Л. М. Тимонин, Журн. физ. химии, 26, 145, 1952.
9. Ingold, Stubbs a. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A., 208, 1094, 1951.
10. В. В. Воеводский, ДАН, 79, 993, 1951.
11. Н. Н. Семенов, Усп. хим., 20, 673, 1951.
12. Trotman-Dickenson a. Steacie, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 2310, 1950.
13. F. Patat, Zs. phys. Chem., B. 32, 294, 1935.

НЕОБРАТИМЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

А. Я. Шаталов и Ю. А. Михайловский

Коррозионная стойкость алюминия и ряд особенностей его электрохимического поведения обусловлены влиянием защитной окисной пленки, приводящей к сдвигу электродных потенциалов в положительную сторону. Аномальная концентрационная зависимость потенциалов этого металла в растворах собственных солей [1], равно как и преобладающее влияние анионов в конечном счете, также связаны с изменением состояния окисной пленки под воздействием окружающего раствора.

Необратимые электродные потенциалы алюминия послужили предметом многих работ, цель которых заключалась в объяснении коррозионного поведения чистого алюминия, его разнообразных сплавов и всевозможных коррозионных пар, в которые входит алюминий [2—13]. В недавнее время электрохимические и коррозионные свойства алюминия были подвергнуты детальному разбору в работах Г. В. Акимова и Е. Н. Палеолог [5, 14] в связи с вопросом о роли защитной окисной пленки и посторонних анионов. Влияние pH на электродный потенциал и коррозию алюминия впервые систематически было изучено Г. В. Акимовым и А. И. Глуховой, получившими основные диаграммы потенциал — pH и коррозия — pH [15]. В этих опытах применялись небуферированные растворы, содержавшие в постоянной концентрации коррозионно-активные анионы Cl', SO''_4 и NO'_3.

Представлялось интересным дополнить эти исследования в следующем отношении: получить диаграммы потенциал — pH и коррозия — pH для серии буферных растворов в присутствии различных добавок коррозионно-активных хлор-ионов. Этой цели и посвящена настоящая работа.

Материалом для изготовления электродов послужила алюминиевая конденсаторная фольга. Содержание примесей в ней не превышало 0,02%. Измерения потенциалов и коррозионные испытания производились в буферных растворах, приготовленных титрованием едким натром смеси трех кислот: борной, уксусной и фосфорной. При употреблении одних и тех же анионов такая смесь охватывает интервал в 10 единиц pH от 2 до 12. Для создания нужной концентрации коррозионно-активных ионов к буферным растворам добавляется хлористый натрий. Его содержание было различным, от 0,01 до 1,0 *N*. Часть измерений была проведена с тремя сериями небуферированных растворов, полученных титрованием соляной, серной или азотной кислот, с постоянной общей концентрацией анионов Cl', SO_4'' или NO_3', равной 0,1 *N*. Для измерения электродных потенциалов служила установка с баллистическим гальванометром, работавшая по методу зарядки конденсатора. Метод основан на простом соответствии между величиной баллистического отброса и приложенной к конденсатору э. д. с. Нами применялся гальванометр типа ГЗС-47 с чувствительностью 5560 мм/μA и периодом колебания 9 сек. Конденсатор имел емкость 0,25 μF. Для калибровки применялся элемент Вестона. Подобного рода установки использовались неоднократно вместо схем с электрометром или катодным вольтметром при определениях pH стеклянным электродом [16—19]. Достигнутая точность отсчета порядка 3—5 mV вполне соответствовала воспроизводимости необратимых потенциалов. Стандартным электродом сравнения служил насыщенный каломелевый полуэлемент. Коррозионные испытания выполнялись весовым путем на образцах с общей поверхностью в 15 $см^2$, нарезанных из той же фольги. Образцы выдерживались при комнатной температуре в различных растворах в среднем 10 суток, если только не происходило слишком быстрого разрушения.

Результаты опытов

Электродные потенциалы алюминия в буферных растворах хлор-ионов приведены в табл. 1. Они выражены в милливольтах по отношению

к нормальному водородному электроду. Знак минус повсюду опущен. Продолжительность экспозиции от начала погружения равна 1 суткам. Данные таблицы представляют средние величины 3—6 измерений. Электрохимическое поведение алюминия в небуферированных растворах, содержавших в одной и той же концентрации различные анионы, показывает роль их индивидуальной природы. Сводка полученных значений установившихся потенциалов представлена в табл. 2. Как и в предыдущем случае, табличные величины представляют собою средние из ряда параллельных опытов.

Таблица 1

Электродные потенциалы алюминия в буферных растворах хлор-ионов

pH	Концентрация хлор-ионов			
	0,000 *N*	0,01 *N*	0,1 *N*	1,0 *N*
2	750	700	740	770
3	605	480	500	540
4	340	340	370	520
5	200	355	390	525
6	325	380	315	530
7	355	405	305	550
8	707	480	635	650
9	855	780	800	1120
10	1280	1200	1215	1125
11	1285	1280	1285	1300
12	1350	1250	1250	1290

Таблица 2

Электродные потенциалы алюминия в небуферированных растворах в присутствии различных анионов

Нр	$HCl + KCl$ $KOH + KCl$	$H_2SO_4+Na_2SO_4$ $NaOH+Na_2SO_4$	HNO_3+KNO_3 $KOH+KNO_3$
1	550	530	335
2	540	525	290
3	440	485	300
4	430	370	290
5	—	280	410
7	470	200	465
8	470	420	740
10	—	1180	—
11	1315	1305	1150
12	1310	1300	—

На рис. 1 изображена область необратимых потенциалов алюминия. Она охватывает все семейство кривых потенциал — pH, полученных с буферными растворами хлор-ионов. Одновременно изображен ход потенциалов алюминия в растворах хлор-ионов, ионов SO_4'' и NO_3' для небуферированных растворов.

Рис. 2 представляет результаты коррозионных испытаний в буферных растворах хлор-ионов; на рис. 3 аналогичные данные показаны для небуферированных растворов.

Обсуждение результатов

Электрохимическое поведение алюминия и его коррозионная стойкость связаны с состоянием окисной пленки. Как известно, действие коррозионной среды приводит у многих металлов к образованию различных малорастворимых соединений. Их осаждение на поверхности фиксирует концентрацию потенциалопределяющих ионов. Однако в своем большинстве соли алюминия хорошо растворимы, и поэтому его необратимые потенциалы зависят от влияния иных факторов. В цитированных выше работах Г. В. Акимова и сотрудников рассматривается поведение поверхности алюминия с естественной или искусственным путем созданной пленкой окиси. Такая поверхность неоднородна. Часть ее закрыта плотным изолирующим слоем окиси и в электрохимическом отношении инертна. Участки с более тонкой и слабой пленкой представляют места протекания катодных процессов; наконец, поры и трещины в пленке выполняют функцию микроанодов. Е. Н. Палеолог и Г. В. Акимов [20] находят, что на долю активных мест поверхности приходится лишь несколько процентов от общей площади поверхности. По мнению авторов, главным потен-

циалопределяющим фактором у алюминия является анодная поляризация. Степень ее может быть весьма различной в растворах различных ионов. С этой точки зрения, влияние природы и концентрации посторонних ионов можно понять, как следствие тех изменений, каким защитная окисная пленка подвергается под воздействием раствора. Было найдено, что природа анионов оказывает существенное воздействие лишь на анодный процесс. Так, например, в растворах равной концентрации, содержавших ионы Cl′, SO_4'' или NO_3', наименьшая поляризация наблюдалась в присутствии хлор-ионов. В этом случае получается полого идущая поляризационная кривая при концентрации хлор-ионов, равной 1,0 N.

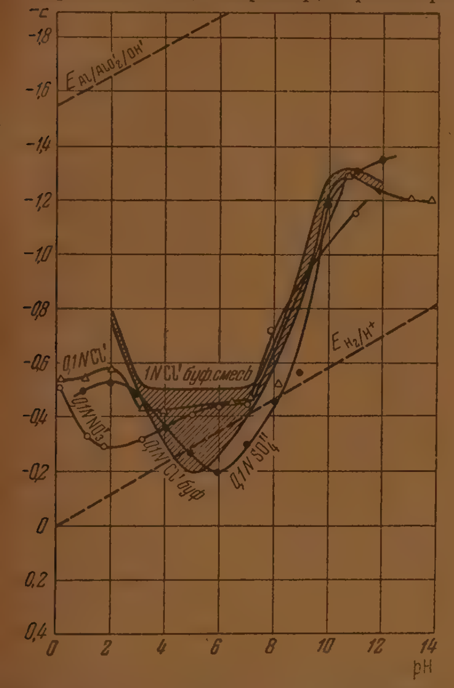


Рис. 1. Область необратимых потенциалов алюминия в буферных растворах хлор-ионов и кривые потенциал — pH в незабуференных растворах

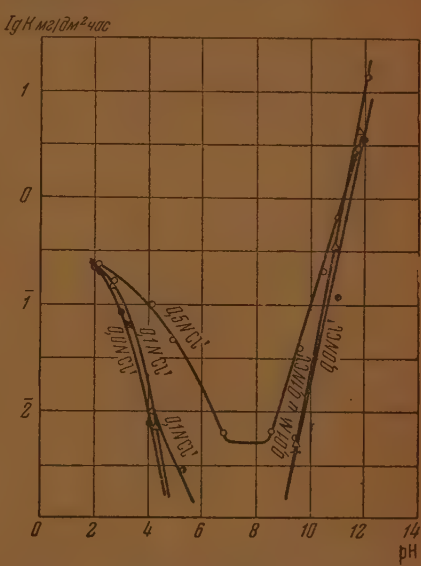


Рис. 2. Коррозия алюминия в буферных растворах хлор-ионов

По данным Н. Д. Томашова и В. Н. Модестовой [21] алюминиевый анод сохраняет постоянный электродный потенциал в растворе 0,5 N NaCl в весьма широком диапазоне плотности тока — до 100 mA/см². Однако анодная поляризация быстро повышается, если концентрацию хлор-ионов понизить до 0,01 N и далее.

На рис. 4 показано несколько кривых анодной поляризации, снятых нами в растворах с различным pH и с различным содержанием хлор-ионов.

Кривые анодной поляризации существенно дополняют диаграмму потенциал — pH, показанную на рис. 1. Форма области необратимых потенциалов алюминия определяется двумя факторами — прежде всего резким падением анодной поляризации по выходе за пределы нейтральных растворов. В результате этого происходит разблагораживание потенциалов, более заметно выраженное в щелочных растворах вследствие образования комплексного иона AlO_2' и понижения активности ионов алюминия. В нейтральной области анодную поляризацию определяет концентрация хлор-ионов, обладающих активирующим действием при высокой концентрации. Потенциалопределяющая способность хлор-ионов ограничена

примерными пределами pH от трех до восьми, внутри которых сохраняет стабильность защитная пленка. Сопоставление кривых потенциал — pH для различных металлов показывает аналогию между электрохимическим поведением алюминия и олова. Оба эти металла, а также, в несколько меньшей степени, и свинец характеризует один и тот же тип области необратимых потенциалов. У всех трех металлов одинаковые потенциалопределяющие факторы обуславливают отчетливо выраженное облагораживание потенциалов в нейтральных средах [22].

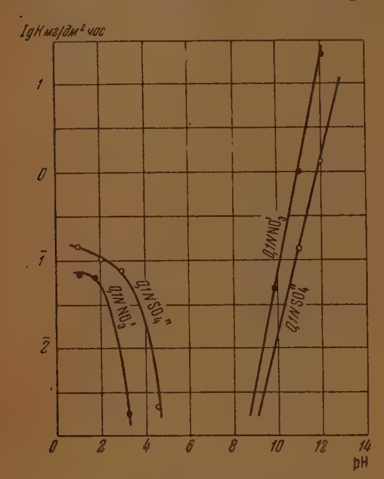


Рис. 3. Коррозия алюминия в незабуференных ристворах с постоянной концентрацией анионов SO_4'' и NO_3'

Рис. 4. Кривые анодной поляризации алюминия в растворах с различными добавками хлор-ионов. *А* — в присутствии 0,001 *N* NaCl; *Б* — в присутствии 0,1*N* NaCl

Большое сходство существует между кривыми потенциал — pH и коррозия — pH у алюминия, поскольку область pH, внутри которой алюминий вполне устойчив, совпадает с той областью, где происходит облагораживание его потенциалов. В практическом отношении представляет интерес сужение границ коррозионной стойкости по мере увеличения концентрации хлор-ионов, благодаря чему падающая ветвь кривой коррозия — pH последовательно перемещается направо.

Влияние посторонних ионов полностью исчезало в сильно щелочных растворах, и скорость коррозии алюминия, как и его потенциалы, определяются единственно лишь величиной pH. Скорость коррозии возрастала вместе с увеличением щелочности согласно выражению

$$K = \text{const} \cdot [OH']^a,$$

где $a = 1{,}3$. Подобное этому соотношение было найдено Штрейхером [23] для коррозии алюминия в растворе чистой щелочи.

Более наглядную картину электрохимического и коррозионного поведения дают нам поляризационные диаграммы. Пользуясь ими, можно объяснить влияние различных факторов на коррозию и потенциал алюминия [24, 25]. Для развития этого метода существенный интерес представлял бы переход от схематических к истинным поляризационным диаграммам, учитывающим кинетику анодных и катодных процессов. К сожалению, поляризационные характеристики алюминия изучены еще недостаточно.

Согласно Н. Д. Томашову [26], алюминий представляет мало эффективный катод, и разряд водородных ионов на нем сопровождается высоким перенапряжением. При коррозии в нейтральных электролитах катодную реакцию скорее всего контролирует перенапряжение ионизации кислорода. Действительно, сила коррозионных токов, вычисленная на основании данных весовых потерь, даже при высоком содержании хлор-ионов оставалась незначительной. В 3%-ном растворе NaCl скорость коррозии не превышала 0,006 мг/дм²час. Этому соответствует общая сила коррозионных токов $i = 0{,}0002$ mA/см², и она снижалась еще более при переходе к более разбавленным растворам хлор-ионов.

Поверхность алюминия, закрытая инертной пленкой, по отношению к катодным процессам ведет себя как дисперсный катод, поскольку имеется статистически беспорядочное распределение слабых участков пленки — катодных зон. Действие такого дисперсного катода, как было показано Н. Д. Томашовым [26], если его потенциал недостаточен для разряда ионов водорода, будет определяться диффузией кислорода ко всей поверхности образца, несмотря на относительно малую долю катодных участков. Очевидно, при этом предельный диффузионный ток на несколько порядков будет выше найденной силы тока саморастворения. Мы приходим к выводу, что при коррозии в нейтральных растворах, когда концентрация хлор-ионов не слишком высока, следует учитывать перенапряжение ионизации кислорода.

Рис. 5. Поляризационная диаграмма, поясняющая влияние pH на электродный потенциал и коррозию алюминия

Полученные результаты позволяют построить для описания поведения алюминия в различных условиях несколько поляризационных диаграмм. Влияние pH представлено на диаграмме рис. 5. При ее построении были учтены измеренные нами стационарные потенциалы и принято во внимание влияние pH на анодную поляризацию. По обстоятельствам, рассмотренным выше, предполагается, что катодную стадию в нейтральных средах контролирует перенапряжение ионизации кислорода.

Рассмотрим теперь поведение алюминия в кислых буферных растворах. В опытах Г. В. Акимова и А. И. Глуховой было обнаружено, что потенциалы алюминия сохраняют постоянство на протяжении довольно широкой области pH, между тем как его коррозия быстро понижалась при увеличении pH. В наших опытах с забуференными растворами наблюдался несколько иной ход кривых потенциал — pH, поскольку потенциалы алюминия подвергались тем более заметному облагораживанию, чем ниже концентрация хлор-ионов в растворе. Этот случай изображен на рис. 6.

Наконец представляют интерес растворы, с обеих сторон примыкающие к нейтральной области. Если, например, взять слабокислый раствор хлористого натрия при pH = 5, то при малом содержании хлор-ионов скорость коррозии еще очень невелика. У образцов с поверхностью 15 см² не было найдено измеримой убыли веса по прошествии 15—20 суток. Вместе с увеличением концентрации хлор-ионов наблюдается заметное разблагораживание электродного потенциала и сопутствующее понижение коррозионной стойкости. Этот случай показан на диаграмме рис. 6, где изображена общая катодная кривая, поскольку действие хлор-

ионов ограничено одним только анодным процессом. В зависимости от того, как велико содержание хлор-ионов, катодный процесс состоит в разряде ионов водорода или в восстановлении кислорода. Последнее совершается со столь малой скоростью, что ограничение из-за недостаточной диффузии не будет иметь места.

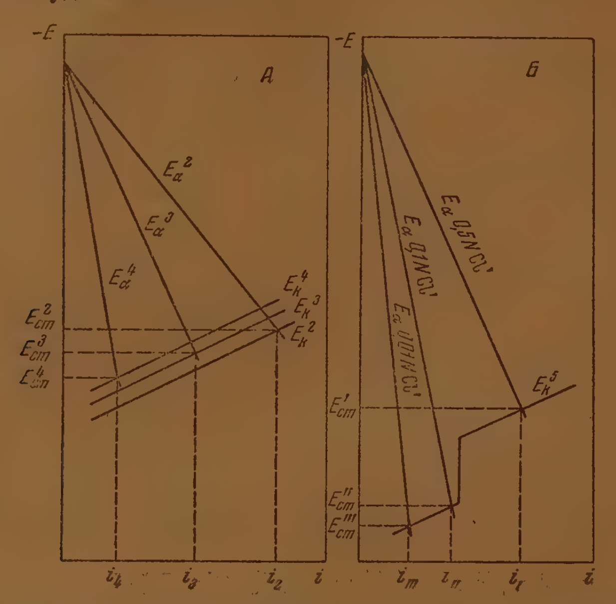


Рис. 6. *А* — изменение электродного потенциала и скорости коррозии алюминия в зависимости от pH в кислых растворах; *Б* — влияние хлор-ионов на электродный потенциал и коррозию алюминия в слабокислых растворах

Выводы

1. Изучено поведение электродных потенциалов алюминия в буферных растворах хлор-ионов различной концентрации в пределах pH от 2 до 12. Получены кривые потенциал—pH для трех серий небуферированных растворов в присутствии анионов Cl', SO_4'' и NO_3'.

2. Определены границы области необратимых потенциалов алюминия и на основании ее формы показано, что способность различных ионов воздействовать на потенциалы алюминия ограничена пределами pH от 3 до 8 при употреблении буферных растворов. Несколько отличное поведение обнаруживают кривые потенциал — pH, снятые в небуферированных растворах. Совпадение этих кривых с областью необратимых потенциалов алюминия ограничено нейтральными и щелочными растворами. Потенциалы алюминия в щелочных растворах не зависят от присутствия посторонних ионов.

3. Проведено несколько серий испытаний коррозионной стойкости алюминия в тех же растворах, какие служили для электрохимических измерений. Полученные кривые коррозия — pH отображают воздействие двух главных факторов коррозионного поведения алюминия — величины pH и концентрации хлор-ионов (имеются в виду образцы с естественной защитной окисной пленкой). Эти кривые, снятые при различных добавках хлор-ионов, образует падающая ветвь в области кислых растворов и круто поднимающаяся ветвь в щелочных. Обе они разделены участком полной коррозионной стойкости, тем более протяженным, чем ниже концентрация хлор-ионов в растворе.

Скорость коррозии в щелочных растворах вне зависимости от того, каким было содержание хлор-ионов, подчиняется выражению

$$K = \text{const}\cdot[\text{OH}']^{a}.$$

4. Сняты кривые анодной поляризации алюминия в 0,001 N и 0,1 N растворах хлор-ионов при различных pH. Показано, что анодная поляризация, очень незначительная, если содержание хлор-ионов велико, быстро повышалась при переходе к разбавленным растворам хлор-ионов.

5. Форма области электродных потенциалов алюминия в буферных растворах хлор-ионов находится в соответствии с кривыми коррозия — pH и границами коррозионной стойкости алюминия. Ее положение указывает на тесную связь между электрохимическими свойствами и коррозионным поведением алюминия, с одной стороны, и степенью анодной поляризации под влиянием коррозионных токов. Это обстоятельство выдвигает на первый план анодную поляризацию как фактор необратимых потенциалов и коррозии металлов с прочной защитной окисной пленкой.

Воронежский государственный университет

Поступила 16.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kremann u. R. Müller, Elektromotorische Kräfte, B. I, 476, 1930.
2. Г. В. Акимов, Труды ЦАГИ, № 70, 1930.
3. Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, II, 33, 1943.
4. В. В. Романов и Г. В. Акимов, ДАН, 79, 989, 1951.
5. Г. В. Акимов и Е. Н. Палеолог, Труды ИФХ, вып. 2, 22, 1951.
6. L. Kahlenberg a. S. French, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 52, 355 1927.
7. J. Edwards a. S. Taylor, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 52, 27, 1929.
8. G. Colegate, Metal Treatment, 15, 183, 1948.
9. R. Ergang u. G. Masing, Zs. Metallkunde, 40, 311, 1949.
10. R. Ergang, Nachr. d. Akad. Wiss., Göttingen, H. I., 62, 1946.
11. The corrosion of metals. Aluminium and its allays Sheet. Metal Ind. 24, 1633, 2046 1947.
12. E. Pellawe, Metallurgia, 36, 47, 1947.
13. O. Morize und andere, Chem. Abstr. 42, 3681, 1948.
14. Е. Н. Палеолог и Г. В. Акимов, Труды ИФХ, вып. 2, 5, 1951.
15. Г. В. Акимов и А. И. Глухова, ДАН, 49, 197, 1945.
16. H. T. Beans a. E. T. Oakes, Journ. Amer. Chem. Soc., 42, 2116, 1920.
17. M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 620, 1931.
18. В. А. Пчелин и А. Х. Файзулина, Зав. лаборат., 6, 616, 1937.
19. Н. А. Крюков и А. А. Крюков, Журн. прикл. химии, 12, 594, 1939.
20. Е. Н. Палеолог и Г. В. Акимов, Сборник «Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов», Оборонгиз, 1950, стр. 235.
21. Н. Д. Томашев и В. Н. Модестова, Труды ИФХ, вып. 2, 42, 1951.
22. А. Я. Шаталов, ДАН, 86, 775, 1952.
23. M. A. Streicher, Trans Elektrochem. Soc., 93, 285, 1948.
24. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 69.
25. Г. В. Акимов и Н. Л. Розенфельд, Сборник «Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов», Оборонгиз, 1950, стр. 201.
26. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 147 и след.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НЕКОТОРЫХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц

Настоящая работа была поставлена с целью опытного определения давления насыщенного пара ряда душистых веществ в интервале температур 20—80° С. Получение таких данных необходимо для различных расчетов по испарению и молекулярной дестилляции душистых веществ и их смесей.

В первую очередь нами были исследованы некоторые из кристаллических продуктов: ванилин, ванилаль, кумарин, гелиотропин, мускус амбровый, мускус-кетон. Литературные данные по давлению насыщенного пара этих веществ очень неполны и относятся к гораздо более высоким температурам.

Нижний предел температур, при которых до сих пор экспериментально определялись давления насыщенного пара ванилина, кумарина и гелиотропина, составляет 130—140° С, а экстраполяция производилась:

а) в номограммах Б. Н. Рутовского [1] до 100—120° С;

б) в таблицах Рехенберга [2] — кумарин до 80°, ванилин и гелиотропин до 140° С;

в) в таблицах Стэлла [3] до 87—107° С.

Для мускуса амбрового известна единственная точка кипения 185° при 16 мм рт. ст. [4]. Для ванилаля и мускус-кетона никаких данных в литературе не найдено.

Постановка работы вызвана не только скудостью литературного материала, но и невозможностью экстраполяции до интересующих нас температур, так как для всех указанных веществ точки плавления, где, как известно, имеет место перегиб кривой насыщенного пара, попадают в интервал экстраполяции.

В качестве метода измерения нами был выбран эффузионный метод, который в последнее время нашел широкое распространение для определения давления пара малолетучих веществ [5—12]. При обсуждении возможных вариантов методики измерений мы сочли наиболее целесообразным:

1) взвешивание сосуда с испытуемым веществом производить непрерывно на спиральных весах с отсчетом показаний при помощи катетометра;

2) конденсирующую поверхность расположить таким образом, чтобы не было потерь тепла сосуда-испарителя за счет лучеиспускания на эту поверхность;

3) измерение вакуума, которое не требует особой точности, производить при помощи термопарного и ионизационного манометров.

Методика работы

Схема установки представлена на рис. 1. В гильзе *1*, сообщающейся через кран *7* с высоковакуумной частью, помещаются спиральные весы *2*, на крючке которых подвешивается сосуд-испаритель *4* с испытуемым веществом. Отсчет показаний весов производится при помощи микрокатетометра *3*. Для увеличения точности отсчета был применен способ измерений, описанный Б. П. Берингом и В. В. Серпинским [13]. Нижняя часть гильзы имеет рубашку *5*, соединенную с ультратермостатом ТС-15, благодаря чему сосуд *4* принимает заданную, точно поддерживаемую температуру.

Высокий вакуум создается двухступенчатым ртутным диффузионным насосом *15*. Форвакуумная часть снабжена U-образным ртутным манометром *18* и ресивером *17*.

Краны *10* и *14* позволяют вести откачку системы мимо ртутного насоса. Ловушка *9* задерживает пары ртути. В ловушке *8* и охлаждаемом пальце *6* происходит конденсация паров испытуемого вещества. Ртуть из ловушки *9* и органические вещества из *8* и *6* время от времени перегоняются в охлаждаемую ампулу *16*, которая затем отпаивается. Измерение вакуума производится при помощи термопарного *13* и ионизационного *11* манометров.

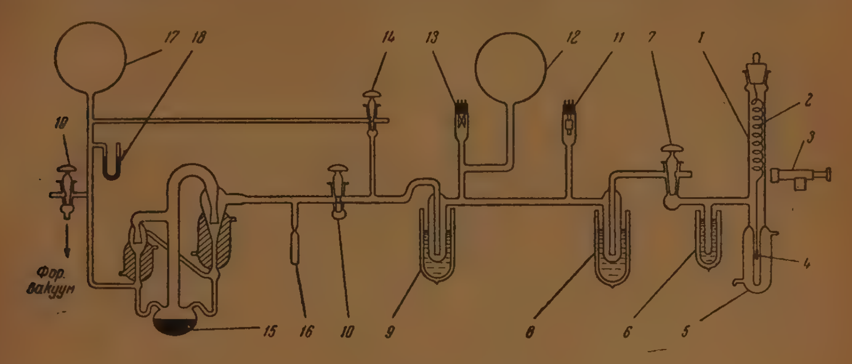


Рис. 1. Схема установки

С п и р а л ь н ы е в е с ы были изготовлены из молибденовой проволоки толщиной 0,2 мм, которая навивалась на стальную оправку, а затем отжигалась в трубчатой печи при температуре 600—620° с последующим медленным охлаждением. Готовая спираль (60—65 витков) не давала остаточных деформаций при применяемых нами нагрузках (до 0,6 г). Калибровались весы обычным способом. Нагрузка 0,01 г соответствовала 450 делениям окуляр-микрометра АМ-9, винт которого был переточен (1 деление = 0,002 мм). Изменения температуры в пределах ∓3° С дают отклонения показаний весов, не превышающие ошибку измерения окуляр-микрометром.

Из ряда испытанных конструкций сосуда-испарителя наиболее удачными оказались стеклянный с припаянной платиновой крышкой и алюминиевый с крышкой на резьбе. Вес их не превышает 0,3 г.

Стеклянный сосуд изготавливался из отрезка тонкостенной трубки с оттянутым концом. Платиновая фольга с заранее просверленным и измеренным отверстием припаивалась к широкой части трубки. Отверстия просверливались тонким слесарным сверлом на хорошо отцентрированном станке, причем фольга зажималась между двумя полосками жести. При таком способе сверления отверстия имели правильную форму. Отверстие фотографировалось под микроскопом, и величина его площади определялась по шкале объект-микрометра, снятой при том же увеличении.

Испытуемое вещество вводилось через капилляр, конец которого запаивался на узком пламени паяльной горелки.

Алюминиевый сосуд представляет собой цилиндр с навинчивающейся крышкой. Резьба уплотняется высоковакуумной смазкой типа «апиезон», которая при откачке практически не изменяет своего веса. Диаметр отверстия в крышке 0,2 мм.

Х о д о п р е д е л е н и я. Установка откачивается при перекрытом кране *7* и при охлаждении ловушек *8* и *9*. На спиральные весы *2*, прикрепленные к крючку пробки гильзы, подвешивается сосуд с веществом так, чтобы он находился примерно на середине термостатируемой части гильзы. Весы вводятся в прибор. Через 15—20 мин. (после установления температурного равновесия) гильза *1* соединяется краном *7* с откачанной частью установки. К пальцу *6* подводится дьюар с жидким азотом. Примерно через 10 мин., когда в системе установится остаточное давление порядка $5 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., делается первый отсчет показаний весов. Одновременно пускается в ход секундомер. Длительность опыта устанавливается в зависимости от скорости испарения вещества (3—30 час.). Как правило, минимум изменения веса составляет 0,003 г. Время от времени делаются контрольные отсчеты, показывающие насколько равномерно идет испарение.

Расчет давления насыщенного пара производится по формуле [14]:

$$P = 17{,}14 \frac{\Delta G}{K A_1 \tau} \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где P — давление насыщенного пара в мм. рт. ст.; ΔG — вес испарившегося вещества в граммах; K — коэффициент Клаузинга; A_1 — площадь отверстия в см^2; τ — время испарения в секундах; T — абсолютная температура, при которой идет испарение; M — молекулярный вес испытуемого вещества.

При определении учитывалось, что скрытая теплота испарения вещества компенсируется за счет лучеиспускания термостатируемых стенок гильзы, и вводилась соответствующая поправка. Расчет этот может быть в достаточной степени приближенным, так как абсолютная ошибка даже в 0,6° соответствует относительной ошибке ∓0,2%.

Подсчет максимально возможной относительной ошибки определения давления пара дает величину ∓2,5%, причем основной составляющей (∓2,2%) является погрешность измерения веса испарившегося вещества.

Полученные результаты

Гелиотропин (пиперонал)

Парфюмерный гелиотропин хорошего качества был трижды перекристаллизован из 46% спирта и высушен в вакууме. Получены бесцветные кристаллы с т. пл. 36,7—37,1° *. По литературным данным [15] т. пл. 35—37°.

Давление пара измерено при температурах от 20,3 до 53,7° С. Использовались стеклянные сосуды-испарители с величиной отверстия $31{,}87 \cdot 10^{-4}$; $14{,}08 \cdot 10^{-4}$ см² и металлический сосуд с отверстием $3{,}58 \cdot 10^{-4}$ см². Результаты опытов представлены на рис. 2, где для сравнения даются также данные Стэлла [3] и Рехенберга [2].

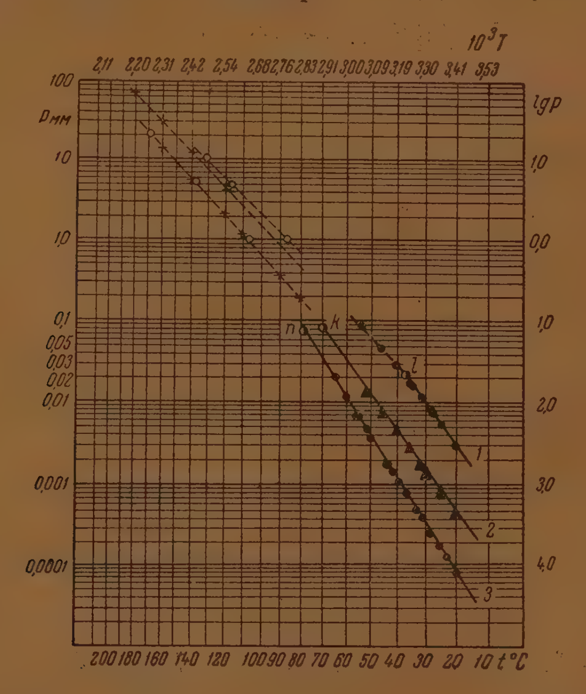


Рис. 2. *1* — гелиотропин; *2* — кумарин; *3* — ванилаль; × — данные Рехенберга; ○ — данные Стэлла; ◐ — точки плавления (*n*, *k*, *l*)

Кумарин

Парфюмерный кумарин отличного качества был дважды перекристаллизован из 80% спирта, затем еще два раза из воды и высушен в вакууме. Кристаллы представляют собой мелкие бесцветные иглы с т. пл. 69,6—69,9°. По литературным данным [15] т. пл. 69—70°.

* Температуры плавления всех исследованных веществ определялись в капилляре.

Давление пара измерено при температурах от 20,0 до 52,1° С. Применялся стеклянный сосуд с отверстием $32{,}05 \cdot 10^{-4}$ см². Результаты представлены на рис. 2. Для сравнения даны литературные данные [2, 3].

Ванилаль (3-этокси-4-оксибензальдегид)

Парфюмерный ванилаль отличного качества был дважды перекристаллизован из воды и высушен в вакууме. Получены мелкие кристаллы с т. пл. 77,5—78,0° С. По литературным данным [15] т. пл. 76,5—78° С.

Давление пара измерено при температурах от 23,8 до 64,3° С. Использовались стеклянные сосуды-испарители с отверстиями $85{,}33 \cdot 10^{-4}$; $32{,}05 \cdot 10^{-4}$ см² и металлический сосуд с отверстием $3{,}58 \cdot 10^{-4}$ см². Результаты представлены на рис. 2.

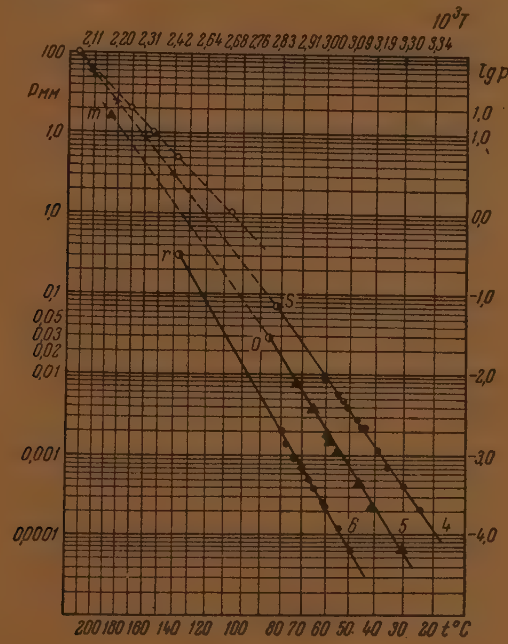


Рис. 3. 4 — ванилин; 5 — мускус амбровый; 6 — мускус-кетон; ○ — данные Стэлла; × — данные Рехенберга; ◐ — точки плавления (r, o, s)

Ванилин (3-метокси-4-оксибензальдегид)

Парфюмерный ванилин отличного качества был дважды перекристаллизован из 6% спирта и высушен в вакууме. Кристаллы представляют собой бесцветные иглы с т. пл. 82,3—82,8° С. По литературным данным [15] т. пл. 82—83° С.

Давление пара измерено при температурах от 24,1 до 59,9° С. Использовались стеклянные сосуды-испарители с отверстиями $21{,}5 \cdot 10^{-4}$; $31{,}87 \cdot 10^{-4}$; $34{,}87 \cdot 10^{-4}$ и $37{,}49 \cdot 10^{-4}$ см². Результаты представлены на рис. 3, где для сравнения даются также данные Стэлла [3] и Рехенберга [2].

Мускус амбровый (1-метил-4-трет. бутил-3-метокси-2,6-динитробензол)

Парфюмерный мускус амбровый отличного качества был дважды перекристаллизован из 96% спирта, отобраны хорошо образованные пластинки ромбической формы с т. пл. 84,8—85,1° С. По литературным данным [15] т. пл. 84—85° С.

Таблица 1

Наименование		Молекул. вес	A	B	σ $\frac{\text{кал}}{\text{г-моль}}$
Гелиотропин	CH_2— O CH_2— —CHO	150,13	4734	13,600	21700
Кумарин	CH CH CO O	146,14	4503	12,084	20600
Ванилаль	HO C_2H_5O —CHO	166,16	5302	13,970	24300
Ванилин	HO CH_3O— —CHO	152,14	4632	11,872	21200
Мускус амбровый	CH_3 O_2N— —NO_2 —OCH_3 C $(CH_3)_3$	268,41	5372	13,440	24600
Мускус-кетон	$COCH_3$ CH_3— —CH_3 O_2N— —NO_2 C $(CH_3)_3$	294,44	5633	13,216	25800

Давления пара измерено при температурах от 30,3 до 72,3° С. Использован стеклянный сосуд-испаритель с отверстием $35{,}45 \cdot 10^{-4}$ см².

Результаты приведены на рис. 3, где также нанесена точка кипения (*m*) по Б. М. Дубинину и О. А. Зейде [4].

Мускус-кетон (2, 6-диметил-3-5-динитро-4-трет.бутил-ацетофенон)

Хороший парфюмерный продукт был перекристаллизован четыре раза из 96% спирта и высушен в вакууме. Полученные кристаллы имеют т. пл. 137,1° С. По литературным данным т. пл. 132—134° С [15]; т. пл. 136,5° С [16].

Давление пара измерено при температурах от 50,3 до 80,4° С. Ввиду малой летучести продукта определения при более низких температурах не производились. Использовались стеклянные сосуды-испарители с величиной отверстия $85{,}33 \cdot 10^{-4}$ и $31{,}87 \cdot 10^{-4}$ см². Результаты приведены на рис. 3.

Полученные экспериментальные точки (рис. 2 и 3) хорошо укладываются на прямые линии в координатах $\lg p - 1/T$, что позволяет применить в указанной области температур для вычисления скрытой теплоты сублимации уравнение Клапейрона — Клаузиуса.

В табл. 1 приведены вычисленные по нашим экспериментальным данным константы уравнения

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B$$

и величина молярной скрытой теплоты сублимации

$$\sigma = 4{,}575\,A,$$

справедливые, конечно, только до точки фазового перехода (т. пл.).

Подобный расчет может быть выполнен для некоторых из изученных веществ (гелиотропин, кумарин, ванилин) и для области жидкого состояния до давлений порядка 100 мм рт. ст. При этом следует использовать литературные данные [2, 3], приведенные в верхней части графиков (рис. 2 и 3). Для кумарина точки Стэлла и Рехенберга попадают на одну прямую, продолжение которой пересекается с полученной нами прямой в точке фазового перехода (k). Для ванилина и гелиотропина данные Стэлла и Рехенберга имеют заметное расхождение, причем, судя по полученным нами результатам, предпочтение следует отдать таблицам Рехенберга.

В табл. 2 приведены приближенные значения констант A и B и скрытой теплоты испарения λ гелиотропина, ванилина и кумарина, вычисленные для области жидкого состояния.

Таблица 2

Наименование	A	B	λ
Гелиотропин	3430	9,46	15700
Кумарин	3620	9,52	16600
Ванилин	4170	10,57	19100

Выводы

1. Разработана рациональная схема применения эффузионного метода для измерения давления насыщенного пара малолетучих органических продуктов ($p = 1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) с использованием для непрерывного взвешивания сосуда-испарителя спиральных весов из молибденовой проволоки.

2. Измерены давления насыщенного пара гелиотропина, кумарина, ванилаля, ванилина, мускуса амбрового и мускус-кетона в интервале температур 20—80° С.

3. Показано хорошее совпадение полученных экспериментальных данных с уравнением Клапейрона — Клаузиуса, проинтегрированным при допущении постоянства теплоты сублимации σ, и вычислены константы этого уравнения.

4. Отмечено значительное отклонение данных Стэлла [3] для ванилина и гелиотропина от истинных.

Институт синтетических и натуральных душистых веществ
Москва

Поступила
21.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Рутовский, Эфирные масла, Сельхозгиз, М.—Л., 1931, стр. 574.
2. C. Rechenberg, Einfache u. fraktionierte Destillation, изд. Schimmel, 1923.
3. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, М., 1949.
4. Б. М. Дубинин, О. А. Зейде, Журн. общ. химии, 2, 455, 1932.
5. А. А. Зильберман-Грановская, Журн. физ. химии, 14, 759, 768, 1940; А. А. Зильберман-Грановская, Е. А. Шугам, Журн. физ. химии, 14, 1004, 1940; А. Грановская, Журн. физ. химии, 21, 967, 1947.
6. Б. К. Веселовский, Журн. прикл. химии, 15, 421, 1942.
7. G. Edwards, Trans. Farad. Soc., 46, 423, 1950.
8. F. H. Verhoek, A. L. Marshall, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 2737, 1939.
9. L. Brewer и др., Journ. Chem. Phys., 16, 797,1948; T. E. Phipps и др., Journ. Chem. Phys., 18, 713, 1950.
10. А. В. Гельд, М. М. Кочнев, ДАН, 61, 649, 1948.
11. G. S. Parks, G. E. Moore, Journ. Chem. Phys., 17, 1151, 1949.
12. A. R. Ubbelohde, Trans. Farad. Soc., 34, 282, 1938; P. A. Small u. a., Trans. Farad. Soc., 44, 810, 1948.
13. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», Изд-во АН СССР, т. 7, стр. 388, 1949.
14. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, ИИЛ, М., 1950, стр. 23, 78.
15. Л. Н. Петрова, О. В. Шварц, Анализ синтетических душистых веществ, Пищепромиздат, М., 1941.
16. M. S. Carpenter, W. M. Easter, Journ. Org. Chem., 16, 618, 1951.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

I. ПОЛИАМИДЫ

В. А. Каргин и Т. И. Соголова

Предварительное изучение механических свойств кристаллических полимеров показывает [8], что эти полимеры обладают весьма своеобразными механическими свойствами, резко отличающими их от аморфных полимеров. Поэтому представления [1—3] о трех физических состояниях аморфных полимеров, о значении размеров и гибкости цепных молекул не могут быть непосредственно приложены к кристаллическим полимерам.

В настоящее время не существует общей теории деформации кристаллических полимеров. В некоторых работах описывается деформация кристаллических полимеров и отмечается образование «шейки» [4]. Однако в этом случае не рассматривается молекулярный механизм этого явления.

В ряде работ кристаллические полимеры рассматриваются как двухфазные системы [5]. При этом считают, что деформация таких полимеров подобна деформации аморфных полимеров и что в процессе деформации аморфная фаза переходит в кристаллическую, а сами кристаллы, возникшие в процессе деформации, играют лишь роль наполнителя, упрочняющего данную систему.

Многие работы посвящены изучению вторичных кристаллических образований, т. е. исследованию сферолитного состояния кристаллических полимеров [6, 7]. С нашей точки зрения эти работы имеют ограниченный интерес, так как при первой же деформации сферолиты разрушаются; кроме того, рассмотрение сферолитов не дает объяснения механизма деформации кристаллических полимеров.

Задачей настоящей работы является выяснение тех особенностей механического поведения полимеров, которые обусловлены их кристаллической структурой. Нами были изучены механические свойства полиамидов, одного из характерных представителей группы кристаллических полимеров. В связи с необходимостью глубокого анализа механических свойств кристаллических полимеров и в связи с тем, что эти материалы применяются в условиях как высоких, так и низких температур, мы проводили все исследования в широком интервале температур.

Кроме того, изучением одноосных деформаций растяжения анизотропных пленок в двух их главных направлениях были оценены механические свойства полимеров, обусловленные в одном случае главным образом межмолекулярным, а в другом случае внутримолекулярным взаимодействием. С этой целью был разработан метод, позволяющий изучать одноосную деформацию растяжения тонких пленок (толщиной порядка 0,03 мм и больше) в изотермических условиях, в интервале температур от —180° до 140° С.

Методика работы

Для изучения деформации растяжения полиамидных пленок при различных температурах был применен специально сконструированный динамометр маятникового типа с криостатом и нагревателем (рис. 1). Зажимы были сделаны целиком металлическими с гофрированными поверхностями в месте захвата образца. Криостат представляет собой медный цилиндр, в дно которого был ввернут массивный медный стержень,

опускавшийся в сосуд Дьюара с охлаждающей жидкостью. На наружной поверхности медного цилиндра криостата была смонтирована электропечь, поверх которой был нанесен теплоизолирующий слой. Для измерения и регулировки температуры применялись два термометра сопротивления — один, находившийся непосредственно около образца, а второй (регулировочный) — в корпусе прибора.

Необходимая температура устанавливалась при помощи контактного гальванометра. Величина удлинений пленок в приборе могла достигать 10 см, что позволяло при зажимной длине образца в 1 см изучать деформацию до 1000%. Предельная величина усилий была 6 кг. Получавшиеся кривые усилие — удлинение автоматически записывались при помощи самописца. Скорость передвижения нижнего зажима равнялась 30 мм/мин.

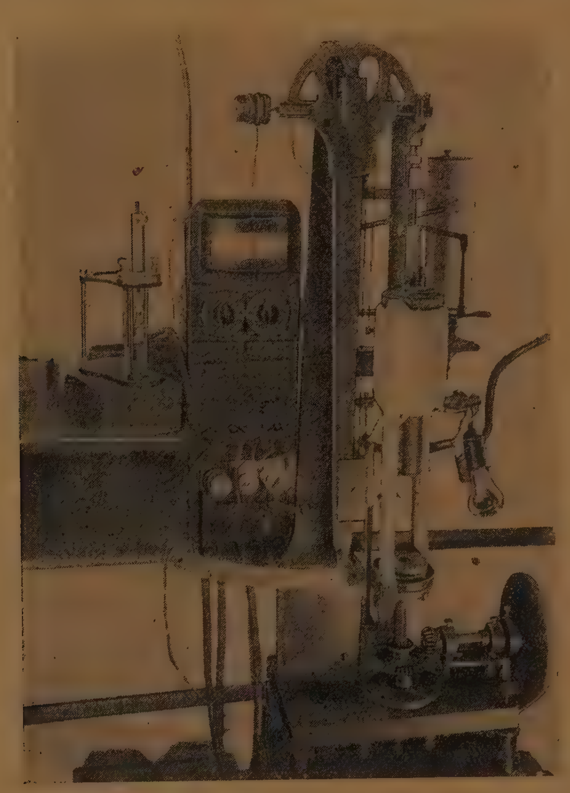


Рис. 1. Общий вид динамометра

Для оценки модуля упругости полиамидов проводились опыты при очень малых скоростях растяжения 0,8 и 2,8 мм/мин. на приборе типа динамометра Поляньи.

Образцы для исследований механических свойств пленок вырубались в виде лопаток при помощи штампа и пресса. Размер рабочей части лопатки: длина 10 мм, ширина 1,5 мм, толщина 0,07 мм. В качестве объектов для исследований нами были взяты изотропный, а также анизотропный капрон.

Результаты эксперимента

Сравнение механических свойств изотропного и анизотропного полиамида при температуре 20° С

У кристаллических полимеров зависимость величины удлинения от усилия резко отличается от соответствующей зависимости у аморфных полимеров. Как известно, у аморфных полимеров кривая усилие —

удлинение имеет S-образный вид, и механические свойства образцов изменяются в процессе растяжения плавно.

Полученные нами графики зависимости усилия от удлинения в случае кристаллических полимеров представляют собой характерные кривые, состоящие из трех прямолинейных участков, из которых средний горизонтален. Этот участок соответствует процессу растяжения, при котором длина образца увеличивается под действием постоянной силы.

На рис. 2 представлена деформационная кривая изотропного капрона, полученная при растяжении на динамометре при 20° С. Для удобства изложения участок *ОА* на графиках усилие — удлинение обозначим *I*,

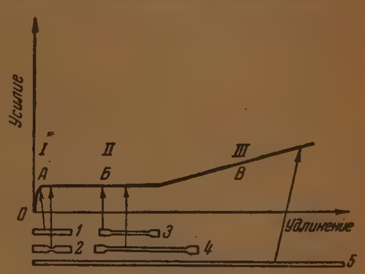


Рис. 2. Зависимость усилия от удлинения при деформации изотропного полиамида и общий вид образца полиамида в различных стадиях растяжения. *1* — вид образца на участке *I*; *2* — образец в момент пересечения участка *I* с участком *II* (образование ориентированного участка «шейки»); *3* — вид образца на середине участка *II*; *4* — вид образца в конце участка *II*; *5* — вид образца на участке *III*

а участок *АБ* — *II* и участок *БВ* — *III*. Для деформации изотропного капрона нужно приложить некоторое усилие, чтобы образец начал заметно деформироваться. (На графике это соответствует участку *I*.) Это усилие почти на всем протяжении участка *I* пропорционально деформации.

При определенной величине усилия в образце внезапно возникает участок со значительно уменьшенным поперечным сечением («шейка»), резко отграниченный от остального образца. При переходе в этот участок изотропный исходный материал скачком превращается в анизотропный (ориентированный). Такой скачкообразный процесс изменения свойств материала, при котором возникают две модификации полимера, обладающие различными механическими свойствами, обычно характерен для фазовых превращений. К рассмотрению этого наиболее интересного явления, характерного для кристаллических полимеров, мы вернемся в конце этого раздела.

Продолжим теперь описание процесса деформации изотропного полиамида. После возникновения «шейки» дальнейшее растяжение образца идет только за счет увеличения длины узкой части и уменьшения длины исходной широкой части. На графике этот процесс точно соответствует горизонтальному участку (участок *II*). Общий вид образца в различных стадиях растяжения представлен на рис. 2.

После того как весь образец становится переориентированным, дальнейшее развитие деформации происходит при переменном возрастающем усилии. При этом горизонтальная прямая на графике переходит в наклонную, направленную вверх (участок *III*). В этом случае образец вновь начинает деформироваться в целом. Таким образом, деформационная кривая полиамида состоит как бы из трех частей *I*, *II* и *III*.

При комнатной температуре (20—25° С) изотропный полиамид по величине своей деформируемости приближается к каучукоподобным полимерам, но отличается от них тем, что только незначительная часть деформации (около $^1/_5$) является обратимой.

При сравнении механических свойств изотропного полиамида и анизотропного, деформированного в различных направлениях, выяснилось, что анизотропный полимер при деформации в направлении, перпендикулярном к направлению ориентации *, ведет себя подобно изотропному. В этом

* В последующем изложении такая деформация полиамида будет обозначаться ⊥-деформация.

случае, так же как при деформации изотропного полиамида, график зависимости усилия от удлинения имеет три характерных участка, возникает «шейка» и свойства полимера изменяются скачком. Кроме того, во всем диапазоне исследованных температур характер изменения деформационных кривых совершенно одинаков для изотропного полиамида и анизотропного полиамида при ⊥-деформации. Такое совпадение данных позволило нам провести тщательное систематическое исследование поведения полиамида в широком интервале температур на анизотропной пленке, приготовленной в производственных условиях и являющейся достаточно однородной как по толщине, так и по составу.

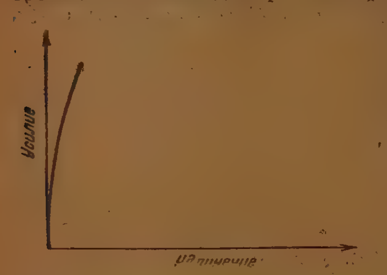


Рис. 3. Зависимость усилия от удлинения при деформации анизотропного полиамида в направлении ориентации

Исследование механических свойств полиамида при растяжении в направлении ориентации * показало, что при этой деформации свойства полимера существенно отличаются от свойств изотропного и анизотропного (при ⊥-деформации) полимера как по характеру деформационной кривой (рис. 3), так и по поведению в широком интервале температур.

Действительно при изучении ||-деформации выяснилось, что полиамид обладает в этом случае высокой разрывной прочностью и значительно меньшим удлинением, чем при ⊥-деформации. Это объясняется тем, что при ||-деформации полностью отсутствует процесс переориентации, вследствие чего на графике усилие — удлинение участок *I* переходит непосредственно в участок *III*.

Вернемся теперь к рассмотрению скачкообразного изменения свойств полиамида при его деформации. Подробное исследование обеих модификаций полиамида, получающихся при ⊥-деформации на участке *II*, показало еще более убедительно, что изменение свойств кристаллических полимеров происходит скачком и что обе модификации весьма своеобразно отличаются друг от друга. Это различие двух модификаций кристаллического полимера весьма замечательно: обе модификации анизотропны и обладают совершенно одинаковыми свойствами, но направления ориентации в исходной и конечной модификациях взаимно перпендикулярны. Поскольку обе модификации образуются в одном и том же образце, то при оценке их механических свойств в некотором избранном направлении (например, вдоль образца) возникает столь же резкое отличие механических характеристик, как при оценке свойств одной и той же модификации при ее ||- и ⊥-деформации (табл. 1). Однако следует обратить внимание на то, что это изменение свойств достигается не поворотом образца как целого, а путем перестройки расположения всех молекул в процессе растяжения. При этом следует заметить, что если растягивать полиамид до различных удлинений, соответствующих участку *II* деформационный кривой, то получается переменное соотношение между протяженностью исходного и вновь образующегося («шейка») материала.

Определение механических свойств обеих модификаций показало, что они не зависят существенно от величины этого соотношения. В табл. 1 представлены экспериментальные данные, подтверждающие, что при различных степенях деформации (не захватывающей участка *III*) вся исходная часть образца по механическим характеристикам практически остается неизменной, а вся переориентированная часть образца по своим

* В последующем изложении такая деформация полиамида будет обозначаться ||-деформация.

Таблица 1

Зависимость прочности, разрывного удлинения и модуля упругости от степени протяженности широкой и узкой части полиамида в процессе его переориентации (на участке II рис. 2)

Переориентированная узкая часть *

Количество измененного матер. в % к исходному	Прочность в кг/см²	Разрывное удлинение в %	Модуль упругости в кг/см²
17	1540	32	12 600
25	2180	98	12 600
42	1900	56	10 900
93	1800	32	10 900
100	2040	36	10 900
Среднее	1890	51	11 600

* Все величины отнесены к начальным (до испытания на разрыв) размерам образца, вырубленного из переориентированной (узкой) части.

Исходная широкая часть **

Количество неизмененного материала в % к исходному	Прочность кг/см²	Разрывное удлинение в %	Модуль упругости в кг/см²
83	620	420	10 300
75	750	450	10 300
58	675	390	10 300
Среднее	680	420	10 300

** Все величины отнесены к начальным размерам образца, вырубленного из исходной широкой части.

свойствам резко отличается (в указанном выше смысле) от исходного образца, но остается также практически неизменной при различных степенях деформации.

Исследование обеих модификаций полиамидов показало, что образование ориентированного участка может сопровождаться большими необратимыми деформациями, а следовательно, и течением материала. Но поскольку материал является кристаллическим и полимерным, то течение может возникнуть лишь путем перестройки решеток кристаллов. Поэтому мы предполагаем, что своеобразный характер деформации кристаллических полимеров связан с фазовым превращением кристаллов, вызываемым механическим напряжением. Это превращение облегчено, повидимому, тем обстоятельством, что кристаллы полимеров построены дефектно, и поэтому энергия образования их решетки низка.

Изучение влияния температуры на механические свойства полиамидов

Если подвергать полиамид ⊥-деформации при различных температурах ниже 20° С (рис. 4), то оказывается, что чем ниже температура, тем большее требуется усилие для развития деформации *. При понижении температуры до —20° С происходит постепенное увеличение усилия, необходимого для возникновения участка *II* (т. е. увеличивается высота горизонтальной площадки деформационной кривой). Одновременно с этим уменьшается полная деформация образца за счет уменьшения протяженности участка *III* деформации при полном сохранении величины участков *I* и *II*. Дальнейшее понижение температуры приводит к еще большему повышению высоты упомянутой горизонтальной площадки и уменьшению ее протяженности уже за счет участка *II*. При этом разрушение образца происходит на участке *II*, т. е. при незакончившемся процессе переориентации. При достижении —70° С горизонтальная площадка полностью исчезает, и вся кривая напряжение — деформация состоит только из одного участка *I*.

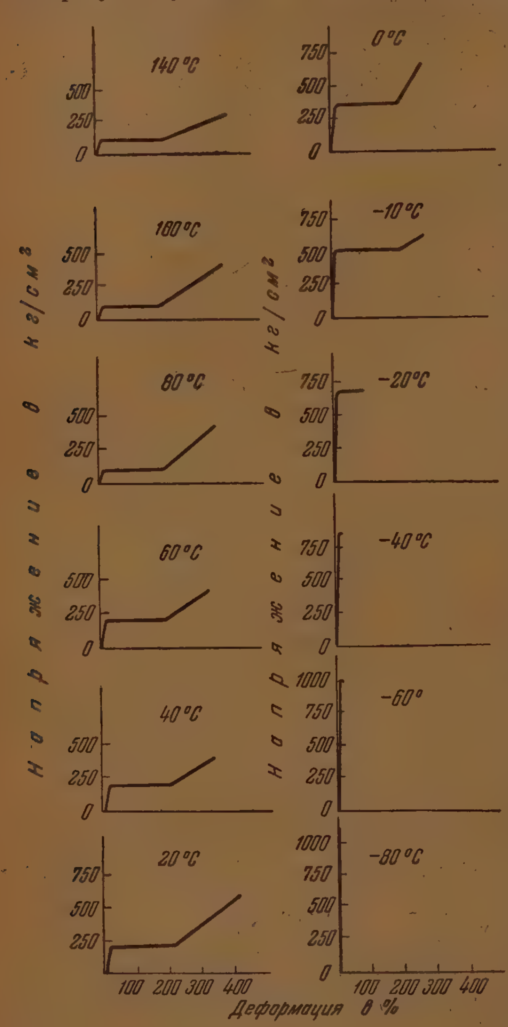


Рис. 4. Влияние температуры на ⊥-деформацию полиамида

Можно отметить, что при температурах — 70°, — 80°С наблюдается значительное упрочнение полимера и полностью исчезает способность к развитию заметных удлинений при ⊥-деформации у анизотропного и соответственно у изотропного полиамида. Важно заметить, что оба типа образцов при этих температурах разрушаются подобно хрупкому телу и рассыпаются на мельчайшие кусочки.

Рассмотрение ⊥-деформации у полиамидов при температурах выше 20° С показывает, что по мере повышения температуры величина усилия, которая необходима для возникновения двух модификаций полимера,

* В связи с необходимостью сравнения между собой динамометрических данных для различного типа кристаллических полимеров, образцы которых имели различное сечение, полученные нами экспериментальные значения усилий во всех случаях разделены на площадь поперечного сечения исходных образцов.

падает, разрывная прочность снижается, а величины полной деформации и протяженности отдельных участков на кривой напряжение — деформация практически не меняются.

Механическое усилие, при котором возникают две модификации кристаллического полимера, с повышением температуры снижается настолько, что при 216—218° С небольшой образец начинает деформироваться с образованием «шейки» под влиянием усилия, равного его собственному весу. (Опыты велись в высоком вакууме.) Следует заметить, что такая легкость переориентации возникает лишь в области температур, непосредственно граничащих с температурой плавления кристаллов полиамидов.

Особо следует остановиться на температурной зависимости прочности при ⊥-деформации, приведенной на рис. 5. Здесь прежде всего необхо-

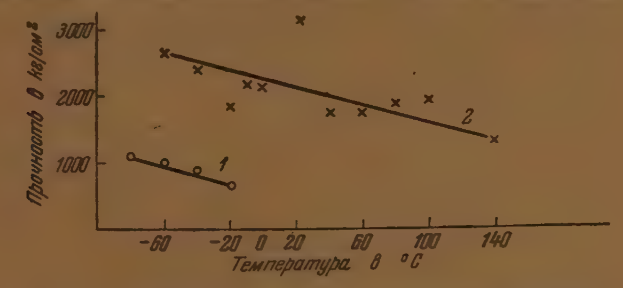


Рис. 5. Зависимость прочности полиамида от температуры: ○ — прочность в кг/см², рассчитанная на начальное сечение; × — прочность в кг/см,² рассчитанная на реальное сечение

димо заметить, что величины площадей поперечного сечения образцов в момент разрыва существенно зависят от температуры, при которой производится разрыв. Обе кривые дают разрывное усилие, отнесенное к единице площади поперечного сечения образцов в момент разрыва.

Как видно из рис. 4, при температуре —10° С и выше весь образец в процессе деформации переориентируется и поэтому разрывается при значительно уменьшенной площади поперечного сечения. Поэтому кривая *1* на рис. 5, дающая прочность при разрыве исходной модификации образца, оканчивается при температуре —20° С, начинаясь по условиям эксперимента при —80° С. Кривая *2* на рис. 5 дает прочность при разрыве в ориентированной части образца. При температурах ниже —60° С явление переориентации не возникает, и деформация образцов близка к нулю. Поэтому кривая *2* начинается при —60° С и прекращается при 140° С.

Из рассмотрения рис. 5 следуют три важных замечания. Во-первых, обращает на себя внимание та особенность, что в области температур между —60° и —20° С при каждой температуре существуют два реальных значения прочности. Это связано с тем обстоятельством, что именно в этой области температур образцы разрываются, будучи неоднородными. Действительно из рис. 4 видно, что разрывы при этих температурах происходят при таких деформациях образцов, когда переориентация уже началась, но еще не прошла во всей массе образующего образец материала. Поэтому разрыв может происходить как в широкой (исходной) не переориентированной части образца, так и в узкой (переориентированной) части *.

* При этих температурах процесс ориентации вследствие высокого внутреннего трения протекает недостаточно хорошо, что приводит к возникновению случайных перенапряжений в отдельных участках образца и разрушению раньше, чем успевают развиться полная деформация и высокая ориентация. С этим, вероятно, и связан разброс экспериментальных данных, получающийся при исследовании деформации полимера при низких температурах.

В соответствии с этим имеем для каждой температуры два значения прочности. Следовательно, температурная зависимость прочности ярко иллюстрирует наличие скачкообразного превращения одной модификации полиамида в другую при деформации.

Во-вторых, обращает на себя внимание та особенность, что в области температур —60, —20° С значения прочности обеих модификаций относятся, как площади поперечных сечений исходного и переориентированного образца. Это значит в первом приближении, что прочности материала при разрыве его вдоль и поперек направления ориентации находятся в количественном отношении, равном длине «площадки», выраженной в исходных длинах образца. Эта простая связь прочностей и изменения размеров образцов в процессе переориентации тем более интересна, что

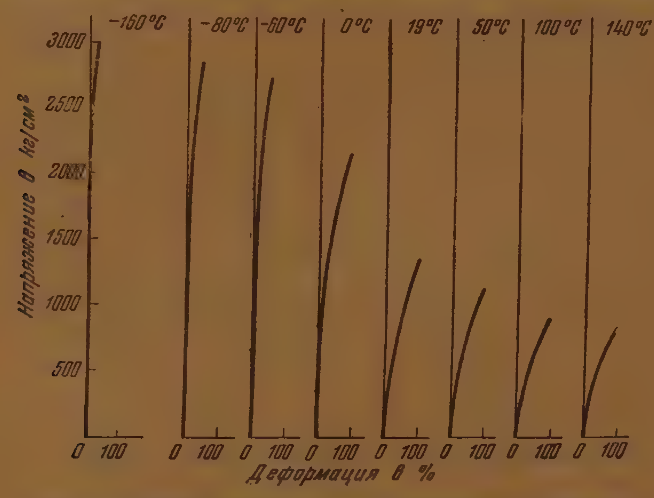


Рис. 6. Влияние температуры на ||-деформацию полиамида

прочность при ⊥-разрыве обусловлена главным образом межмолекулярными силами взаимодействия, а прочность при || -разрыве обусловлена в основном силами химических взаимодействий вдоль цепных молекул. Следовательно, изменение размеров образцов при переориентации, т. е. протяженность участка *II* («площадки») на кривой напряжение — деформация, также определяется соотношением сил межмолекулярных взаимодействий и сил химической связи. Это дает все основания для утверждения, что протяженность участка *II*, т. е. соотношение размеров сечений исходной и переориентированной частей образца, являются характеристикой природы кристаллического полимера.

В-третьих, из рис. 5 видно, что по мере повышения температуры прочность снижается. Это обстоятельство, вероятно, связано с увеличением дефектности кристаллов при повышении температуры. Высказанное предположение подтверждается тем фактом, что усилие, необходимое для переориентации кристаллического полимера (т. е. высота «площадки» на рис. 4), уменьшается с повышением температуры.

Рассмотрение температурной зависимости прочности при ||-деформации показывает совершенно иные закономерности (рис. 6). При ||-деформации кривые на графике напряжение — деформация имеют характер, отличающийся от рассмотренного выше. В этом случае деформации полиамид уже ориентирован в направлении растяжения, и в нем не могут возникать две упомянутые ранее модификации. Поэтому на графике (рис. 6) полностью отсутствует участок *II*. Вследствие предварительной ориента-

ции образец обладает высокой прочностью и сравнительно малым удлинением. Следует отметить, что при температуре —170° С полимер, хрупко разламываясь в процессе ||-деформации, все же не распадается на мелкие кусочки благодаря высокой прочности.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что механические свойства полиамидов существенно зависят от температуры.

У полиамидов имеются две температурные области изменений свойств, одна из которых соответствует способности кристаллов плавиться при воздействии внешней силы, а вторая — при которой эта способность у кристаллов отсутствует. Переход между ними лежит в области низких температур и, повидимому, соответствует замерзанию углеводородной части полимера. Кроме того, имеются некоторые температурные области, в которых заметно изменяются механические свойства изотропных, а также анизотропных (при ⊥-деформации) полиамидов. Так, при температурах —10, —30° С снижается деформируемость упомянутых полиамидов, уменьшается величина участка *II*. При температурах около 80, 100° С снижается прочность, заметно падает величина усилия, которое необходимо для того, чтобы возникли две модификации. При температурах выше 100° С степень упорядоченности кристаллических решеток из-за теплового движения ухудшается, а при 220° С происходит хорошо известное плавление кристаллов полиамида.

Изучение полиамида при ||-деформации показало, что при этой деформации полимер в интервале температур от —170 до 140° С обладает малой деформируемостью и высокой прочностью по сравнению с изотропным или анизотропным образцом при ⊥-деформации.

Модули упругости полиамидов

Для наших исследований по изучению механического поведения полиамидов в широком интервале температур интересно было выяснить, какими модулями упругости * обладает исходный анизотропный полимер при малых ||- и ⊥-деформациях, а также какими модулями упругости обладает кристаллический полимер после переориентации, проведенной до удлинений, соответствующих участкам *II* и *III* деформационной кривой.

Наши опыты по исследованию модулей упругости при малых деформациях на приборе Поляньи позволяют сделать вывод, что модули упругости анизотропного исходного материала, полученные при || - и ⊥-деформации, равны по своей величине, имея значение около 8000 кг/см². При оценке модулей упругости двух модификаций полиамидов, получающихся на участке *II* (рис. 2), выяснилось, что в этом случае модули упругости широкой и узкой частей образца при различной степени протяженности не различаются между собой и равны примерно 10 000—12 000 кг/см² (см. табл. 1). Это значит, что по упругим свойствам ориентированные полиамиды при малых деформациях почти изотропны, несмотря на явную структурную анизотропию материала.

Если же произвести при 20° С ⊥-деформацию полиамида почти до разрыва, перервав ее на участке *III* кривой (рис. 2), и после этого определить модуль упругости при малой деформации разгруженного образца в том же направлении, то его значение оказывается значительно более высоким, равным 16 000—17 000 кг/см². В этом также проявляется специ-

---

* В связи с нелинейностью зависимости напряжения от деформации мы приняли за условный модуль упругости отношение напряжения к деформации при малом значении деформации, равном ~ 2,5%.

фическая особенность кристаллических полимеров, у которых под влиянием большого механического напряжения значительно возрастает модуль упругости.

Интересным экспериментальным фактом является то, что если производить переориентацию полиамида при 140° С, заканчивая деформацию в самом начале участка *III* кривой рис. 2, и охладить напряженный образец до температуры 20° С, а затем оценить величину модуля упругости этого материала при температуре 20° С, то оказывается, что в этих условиях наблюдается увеличение модуля упругости до 22 000—23 000 кг/см².

Таким образом, можно сделать вывод, что полиамид обладает более высоким модулем упругости после переориентации при высоких температурах. Поскольку все эти изменения модулей упругости были произведены при скорости растяжения 0,8 мм/мин. (длина рабочей части образца 10 мм), то представляло интерес выяснить влияние скорости деформации на значение модуля упругости. В связи с этим нами были проделаны опыты по определению модулей упругости полиамидов при двух скоростях деформации (0,8 и 2,8 мм/мин.) при температурах 20 и —10° С. Эти опыты показали отсутствие зависимости модулей упругости от скорости деформации для упомянутых скоростей. Абсолютная величина модулей упругости исходного полиамида была равна около 8000 кг/см² при 20° С и примерно 10 000 кг/см² при —10° С.

Выводы

Изучение механических свойств кристаллических полимеров, проведенное на полиамидах, показало, что при растяжении кристаллических полимеров график зависимости усилия от удлинения состоит из трех прямолинейных отрезков. Своеобразие этой кривой заключается в том, что свойства полимера при растяжении изменяются скачком с одновременным резким изменением характера ориентации микрокристаллов. Эти изменения возникают не во всем образце сразу, а в малой его части («шейка»), которая в процессе растяжения захватывает всю массу образца. Свойства каждой из двух модификаций (исходной и конечной), возникающие при этом превращении, сохраняются в течение всего процесса перехода из одной модификации в другую, осуществляемого растяжением.

Процесс переориентации приводит к необратимым изменениям формы образца и, следовательно, может сопровождаться течением материала, возможным в кристаллическом полимере только путем перегруппировок молекул при разрушении кристаллических решеток. Поэтому переход от одной модификации к другой является фазовым превращением кристаллов, вызванным действием внешних сил. При этом возникновение фазового превращения кристаллов, связывается нами с тем обстоятельством, что кристаллы, вследствие цепного строения молекул полимеров, должны обладать зависимостью температуры плавления от ориентации кристалла относительно действующих на него сил. В зависимости от ориентации одни кристаллы под действием сил становятся термодинамически неустойчивыми, в то время как другие становятся еще более устойчивыми.

Процесс переориентации является фазовым превращением кристаллов, ослабляемых внешним полем, в кристаллы, упрочняемые внешним полем, т. е. является своеобразным процессом рекристаллизации, возможным только в кристаллических полимерах вследствие большой дефектности их кристаллов. Исследование механических свойств полиамидов в широком интервале температур показало, что существует область температур (—10,0° С), в которой начинается полное проявление упомянутого фазового превращения, что соответствует появлению на деформационной кривой всех ее трех участков. Помимо этой температурной области изменения свойств кристаллического полиамида, существуют еще и другие температурные области изменения механических свойств. В частности,

такими областями являются область плавления кристаллического полиамида (220° C) и область потери деформируемости изотропного материала (—70, —85° C).

Естественно предположить, что высокая температура плавления кристаллического полиамида обусловлена взаимодействием пептидных групп, а исчезновение деформируемости при низких температурах — потерей подвижности углеводородных участков молекул. В случае полиамидов потеря деформируемости при низких температурах сопровождается возникновением особо хрупкого состояния, в котором изотропный образец и анизотропный образец в процессе ⊥-деформации при разрыве разрушаются на множество мелких кусочков. Это может быть понято только как результат наличия сложных внутренних напряжений в таком материале. Эти напряжения, повидимому, обусловлены химическим строением молекул полиамида, состоящих из двух различных типов химических групп.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9.VIII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Александров и Ю. Лазуркин, Журн. техн. физики, 9, 1249, 1939.
2. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 1949.
3. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
4. Karothers, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1579, 1932.
5. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во ин. лит., 1952.
6. Bunn a. Alcock, Trans. Farad. Soc., 41, 317, 1945.
7. Bryant, Journ. Polymer Sci., 2, 547, 1947.
8. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ДАН, 88, 867, 1953.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ СМЕСЕЙ С АССОЦИИРОВАННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Н. И. Ларионов

Сжимаемость чистых жидкостей и смесей в значительной мере зависит от структурных особенностей молекул и тех ассоциированных комплексов, которые образуются как в чистых жидкостях, так и в смесях в результате взаимодействия однородных молекул и молекул, принадлежащих разным компонентам. Вследствие этого изучение сжимаемости смесей с ассоциированными компонентами представляет не только практический интерес, но и теоретический, так как дает богатый экспериментальный материал, необходимый для построения теории жидкого состояния. При этом совершенно очевидно, что достаточно обоснованные теоретические выводы относительно свойств смесей должны опираться на результаты подробных и систематических экспериментальных исследований этих свойств. Особенно большой интерес могут представить данные, полученные в результате изучения сжимаемости смесей по линии широкого изменения их температур и концентраций.

Между тем из литературных источников известно, что сжимаемость смесей с ассоциированными компонентами исследовалась рядом авторов акустическим [1] и ультраакустическим [2—4] методами преимущественно при комнатных температурах с небольшими отклонениями в сторону более высоких температур. Полученные в результате этих исследований данные о сжимаемости водных смесей органических жидкостей носят отрывочный характер. Поэтому некоторые выводы о сжимаемости смесей, сделанные на основании далеко неполных данных, могут оказаться сомнительными. Так, П. Е. Прозоров, исследовавший водные смеси метилового и этилового спиртов и ацетона, сделал ряд выводов относительно их сжимаемости, нуждающихся в более детальной экспериментальной проверке.

Исходя из изложенных выше соображений, мы предприняли систематическое исследование адиабатической сжимаемости водных смесей предельных одноатомных спиртов в широких интервалах концентраций и температур, вплоть до кипения. Для осуществления намеченных исследований была создана ультраакустическая установка, подробное описание которой дано в работах [5, 6].

Плотность водных смесей метилового, этилового, н-пропилового, н-бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов измерялась методом пикнометра на дополнительной установке от 20° С до температур их кипения. Результаты наших измерений скорости ультразвука в перечисленных смесях изложены в других работах [5, 6]. Зная из эксперимента скорость ультразвука в смеси (v) и плотность (ρ), мы рассчитали коэффициент адиабатической сжимаемости (β_φ) смеси по гидродинамической формуле:

$$\beta_\varphi = \frac{1}{v^2 \rho}. \qquad (1)$$

Ниже изложены результаты наших исследований адиабатической сжимаемости смесей с ассоциированными компонентами.

Зависимость коэффициента адиабатической сжимаемости смесей от температуры

На рис. 1—6 представлены кривые зависимости β_φ от температуры водных смесей метилового, этилового, н-пропилового, н-бутилового, изо-

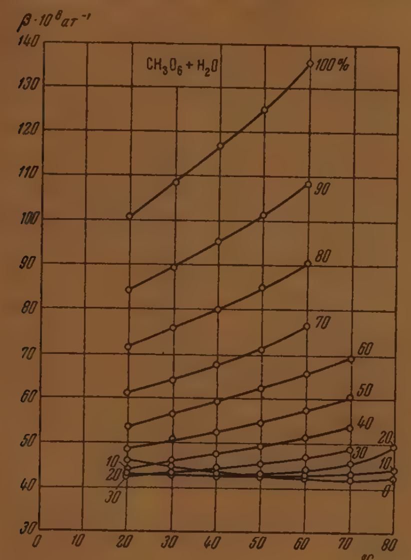


Рис. 1. Зависимость β_φ водных смесей метилового спирта от температуры

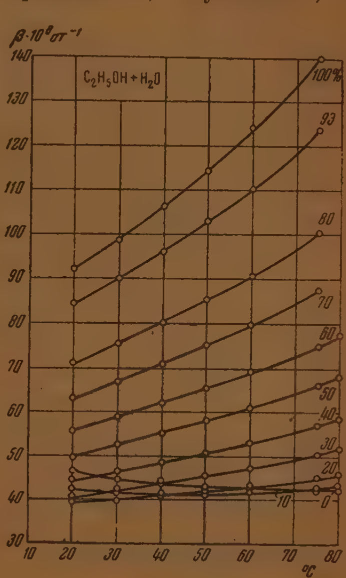


Рис. 2. Зависимость β_φ водных смесей этилового спирта от температуры

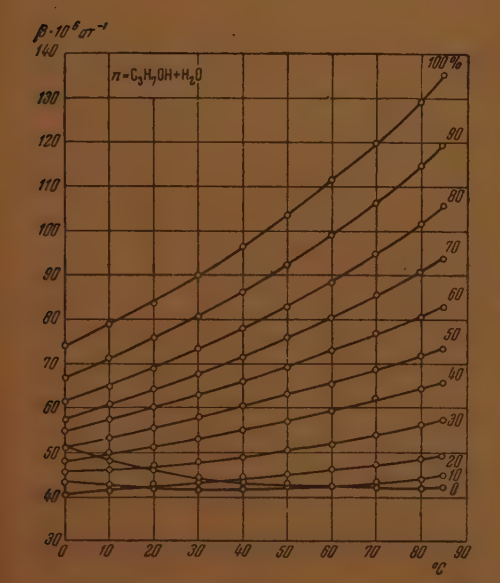


Рис. 3. Зависимость β_φ водных смесей н-пропилового спирта от температуры

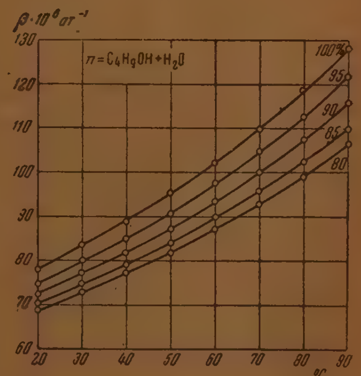


Рис. 4. Зависимость β_φ водных смесей н-бутилового спирта от температуры

бутилового и изоамилового спиртов соответственно. Кружочками на графиках отмечены значения β_φ, вычисленные по нашим экспериментальным данным для ρ и v.

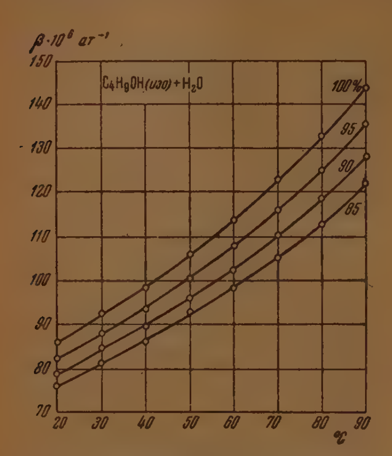


Рис. 5. Зависимость β_φ водных смесей изобутилового спирта от температуры

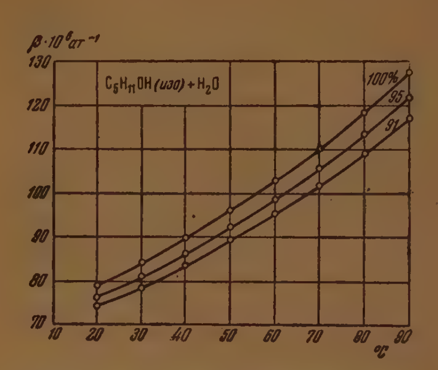


Рис. 6. Зависимость β_φ водных смесей изоамилового спирта от температуры

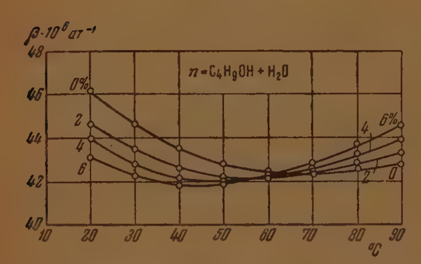


Рис. 7. Зависимость β_φ от температуры водных смесей н-бутилового спирта в области малых концентраций

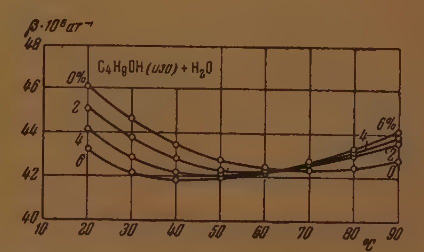


Рис. 8. Зависимость β_φ от температуры водных смесей изобутилового спирта в области малых концентраций

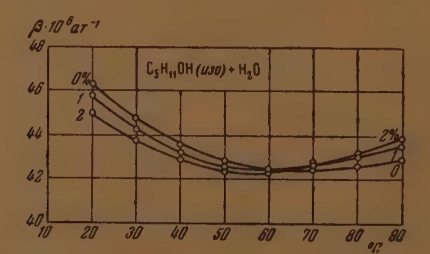


Рис. 9. Зависимость β_φ от температуры водных смесей изоамилового спирта в области малых концентраций

Как видно из рис. 1—3, сжимаемость смесей $CH_3OH + H_2O$ в пределах концентраций 30—100%, а также смесей $C_2H_5OH + H_2O$ и n-$C_3H_7OH + H_2O$ в пределах концентраций 20—100% спирта с температурой

Таблица 1

g %	$\beta_\varphi \cdot 10^6$ ат$^{-1}$	$K \cdot 10^6$	$t_1 - t_2$
$CH_3OH + H_2O$			
30	42,44	293	20—70
40	44,26	418	20—70
50	48,40	488	20—70
60	53,85	542	20—60
70	61,02	542	20—50
80	71,44	635	20—50
90	83,93	706	20—50
100	108,80	831	20—50
$C_2H_5OH + H_2O$			
30	40,32	463	20—75
40	44,22	544	20—80
50	49,61	592	20—75
60	55,59	600	20—60
70	62,83	637	20—60
80	70,74	707	20—60
93	84,17	774	20—60
$C_5H_{11}OH + H_2O$			
91	74,04	703	20—50
95	76,34	683	20—50
100	79,08	724	20—50

g %	$\beta_\varphi \cdot 10^6$ ат$^{-1}$	$K \cdot 10^6$	$t_1 - t_2$
n-$C_3H_7OH + H_2O$*			
20	40,83	242	0—80
30	45,30	198	0—40
40	48,39	360	0—50
50	51,48	485	0—70
60	54,76	541	0—50
70	57,59	633	0—50
80	61,61	679	0—40
90	66,93	724	0—40
100	74,08	757	0—40
n-$C_4H_9OH + H_2O$			
80	68,86	640	20—50
85	70,49	651	20—50
90	72,46	701	20—50
95	74,82	697	20—50
100	72,16	728	20—50
C_4H_9OH (изо) $+ H_2O$			
85	76,04	668	20—40
50	78,78	718	20—50
95	82,24	641	20—50
100	86,26	750	20—50

* Для этой смеси β_φ даны при 0° С

возрастает по довольно сложному закону. Сказанное выше относится и к смесям n-$C_4H_9OH + H_2O$, C_4H_9OH (изо) $+ H_2O$ и $C_5H_{11}OH$ (изо) $+ H_2O$ с концентрацией спирта 80 — 100%, 85 — 100% и 91 — 100% соответственно (рис. 4 — 6). Однако, как показали наши расчеты [6], β_φ смесей указанных концентраций в ограниченных пределах температур может быть вычислен с точностью до 1% по простой формуле:

$$\beta_\varphi = \beta_{\varphi_{20}} (1 + k \Delta t), \tag{2}$$

где β_φ и $\beta_{\varphi_{20}}$ — коэффициенты адиабатической сжимаемости при t° С и 20° соответственно, k — температурный коэффициент адиабатической сжимаемости, Δt — разность между температурами t° и 20° С. Значения температурного коэффициента (k) приведены в табл. 1, где g — концентрация спирта в весовых процентах, $\beta_{\varphi_{20}}$ — коэффициент адиабатической сжимаемости смеси при 20° С, $t_1 - t_2$ — область температур, для которой эмпирическое соотношение (1) справедливо.

В области низких концентраций (0 — 10% спирта) изменение β_φ с температурой для всех исследованных водных смесей спиртов имеет еще более сложный характер. Как видно на рис. 1 — 3, при концентрации 10% β_φ с повышением температуры уменьшается, проходит через минимум и затем увеличивается. Для смесей характерным является смеще-

ние минимума β_φ по сравнению с чистой водой в области низких температур. Практически β_φ смесей при концентрации 10% можно считать постоянным в пределах от 20 до 80° С.

Кривые на рис. 7, 8 и 9 свидетельствуют о том, что растворение в воде н-бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов (содержащих малое количество спирта) вызывает смещение минимума β_φ в сторону низких температур и резче оттеняет наличие минимума β_φ для воды. Характер изменения сжимаемости смесей с изменением температуры (прохождение β_φ через минимум) свидетельствует о том, что в смесях с малыми концентрациями преобладают ассоциационные процессы, типичные для воды. В данном случае следует отметить, что прохождение β_φ смесей через минимум хорошо подтверждает результаты исследования сжимаемости воды, осуществленного П. Е. Прозоровым и В. Ф. Ноздревым [7], которые показали, что β_φ для воды при 80° С проходит через минимум.

Из рассмотрения рис. 4 и 5 явствует, что β_φ бутилового спирта и его водных смесей меньше β_φ изобутилового спирта и его водных смесей при тех же температуре и концентрации.

Зависимость адиабатической сжимаемости смесей от концентрации

Качественно β_φ исследованных водно-спиртовых смесей изменяется с концентрацией одинаково. На рис. 10 и 11 показана зависимость β_φ от

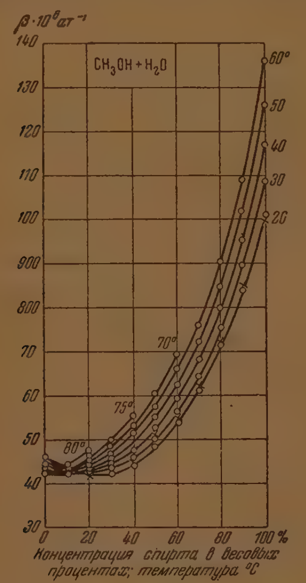


Рис. 10. Зависимость β_φ от концентраций водных смесей метилового спирта. × — П. Е. Прозоров (для 22°С); ● — А. Г. Пасынский (для 20°С); ○ — Н. И. Ларионов

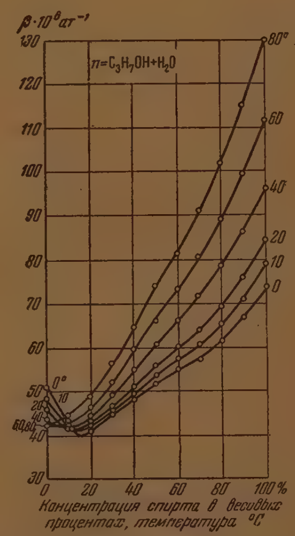


Рис. 11. Зависимость β_φ от концентрации водных смесей н-пропилового спирта

концентрации g водных смесей метилового и н-пропилового спиртов; кружочками отмечены вычисленные нами значения β_φ. Как видно на рис. 10, ход наших кривых для смеси $CH_3OH + H_2O$ при 20° С хорошо

согласуется с соответствующими данными П. Е. Прозорова для 22° С [2] и А. Г. Пасынского [3].

Из рассмотрения рис. 10 и 11 следует, что с повышением концентрации спирта при 20° С β_φ уменьшается, достигает минимума и затем возрастает до величины β_φ для чистого спирта. С повышением температуры минимумы располагаются выше, становятся менее отчетливыми и смещаются в сторону низких концентраций спирта. Для смесей n-C_3H_7OH + + H_2O обращает на себя внимание более резко выраженный минимум β_φ и сложный вид кривых при высоких концентрациях (40—100%).

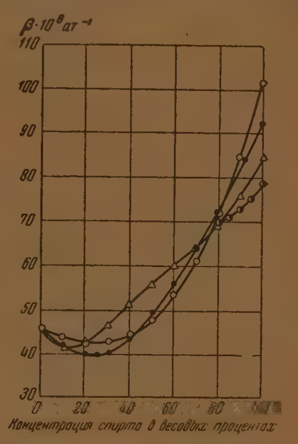


Рис. 12. Графики зависимости β_φ от концентрации водных смесей CH_3OH, C_2H_5OH, n-C_3H_7OH и n-C_4H_9OH при 20°С; ○ — $CH_3OH + H_2O$; ● — $C_2H_5OH+H_2O$; △ — n-$C_3H_7OH+H_2O$; ◑ — n-$C_4H_9OH+H_2O$

При более высоких температурах β_φ всех исследованных смесей плавно возрастает с концентрацией до значения β_φ чистого спирта, не проходя через минимум (рис. 1, 2, 3, 10, 11). Так, β_φ не проходит через минимум для смесей $CH_3OH + H_2O$, начиная с 60° С, для смесей C_2H_5OH + + H_2O — с 70° С и для смесей n-$C_3H_7OH + H_2O$ — с 60° С. Сжимаемость смеси n-$C_4H_9OH + H_2O$ в области высоких концентраций спирта в интервале температур 20—60° С с повышением концентрации β_φ имеет тенденцию пройти через минимум; при 70—90° С β_φ с концентрацией увеличивается, не проходя через минимум (рис. 7).

Сжимаемость водных смесей изобутилового спирта в области высоких концентраций возрастает с концентрацией быстрее, чем для смесей n-$C_4H_9OH + H_2O$ (рис. 4 и 5).

На рис. 12 приведены изотермы $\beta_\varphi = f(g)$ при 20° С для водных смесей CH_3OH, C_2H_5OH, n-C_3H_7OH и n-C_4H_9OH. Сопоставление этих изотерм показывает, что минимум β_φ для водных смесей CH_3OH и C_2H_5OH имеет место при ~25%. Что касается смеси n-$C_3H_7OH + H_2O$, то для нее минимум β_φ смещен в сторону воды.

Обсуждение результатов исследования

П. Е. Прозоров [2], исследовавший сжимаемость водных смесей метилового и этилового спиртов и ацетона в широкой области концентраций, в теоретической части работы пришел к выводу, что β_φ этих смесей может быть вычислен по формуле:

$$\beta = \beta_0 - ag + bg^2, \quad (3)$$

где β и β_0—коэффициенты адиабатической сжимаемости раствора и растворителя соответственно, g — концентрация в весовых процентах, a и b — постоянные, определяемые из опыта.

Анализ эксприментальных данных при помощи уравнения (3), с одной стороны, и экспериментальная проверка самого уравнения, с другой стороны, значительно упрощаются, если (3) представить в виде:

$$\frac{\beta - \beta_0}{g} = -a + bg. \tag{4}$$

Легко видеть, что левая часть соотношения (4) является линейной функцией концентрации. Опираясь на свои экспериментальные данные, П. Е. Прозоров рассчитал величину $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ для водных смесей метилового и этилового спиртов и ацетона при 23, 22 и 23° С соответственно и показал, что расположение экспериментальных точек на графике соответ-

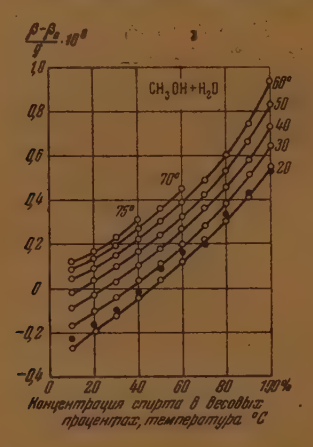


Рис. 13. Зависимость $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ от g для водных смесей метилового спира ●—П. Е. Прозоров (для 22°С); ○—Н. И. Ларионов

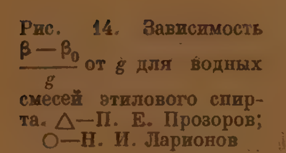
ствует линейной зависимости $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ от g. Некоторый разброс точек он объяснил влиянием ошибок опыта.

На самом же деле соотношение (3) нуждается в более детальной проверке с привлечением обширного экспериментального материала. Действительно, экспериментальные исследования П. Е. Прозорова были более или менее систематическими только в отношении фактора концентрации; что касается зависимости от температуры, то на этот счет он располагал лишь отрывочными сведениями экспериментального характера. Необходимость тщательной проверки соотношения (3) диктуется еще и тем обстоятельством, что оно фигурирует в специальной литературе [2,4] без необходимых критических замечаний к нему. Так, в монографии И. Г. Михайлова [4] говорится: «...что изменение коэффициента адиабатической сжимаемости в водных смесях спиртов, а также ацетона достаточно хорошо (с точностью до 1%) удовлетворяет уравнению $\beta = \beta_0 - Ag + Bg^2$».

Наши эксперименальные данные опровергают это утверждение.

На рис. 13 показана зависимость $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ от g для смеси $CH_3OH + H_2O$. Здесь кружочками отмечены значения $\frac{\beta - \beta_0}{g}$, вычисленные по нашим данным; на этом же рисунке отмечены данные П. Е. Прозорова для той же смеси при 20° С (темный кружочек). Расположение наших экспериментальных точек не оставляет никаких сомнений в том, что для всех температур имеет место отклонение от линейности в зависимости $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ от g, возрастающее с температурой. Следует отметить, что и расположение экспериментальных точек П. Е. Прозорова для 22° С хорошо согласуется с ходом наших кривых. Можно, конечно, допустить, что

$\frac{\beta-\beta_0}{g}$ является линейной функцией g и провести вместо кривой прямую так, чтобы одни точки были расположены выше прямой, а другие — ниже. Но тогда будет иметь место некоторый произвол в отношении определения угла наклона прямой, и при вычислении величины $\frac{\beta-\beta_0}{g}$ будут всегда допускаться ошибки. Так, для средних концентраций при 20° С ошибка будет составлять 50%, при 30° С — 40%, при 40 и 50° С — 20%*. Соотношение (4) можно применить для вычисления величины $\frac{\beta-\beta_0}{g}$ лишь в пределах концентраций 0 — 40% и 70 — 100%. При этом для каждой изотермы $\frac{\beta-\beta_0}{g}=f(g)$ при переходе от одной области концентраций к



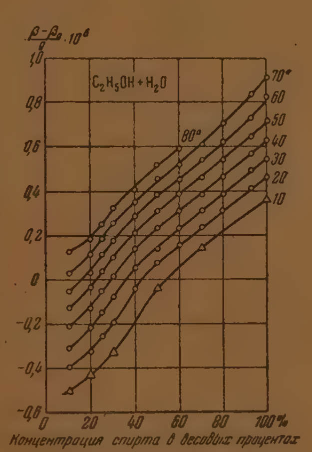


Рис. 14. Зависимость $\frac{\beta-\beta_0}{g}$ от g для водных смесей этилового спирта. △—П. Е. Прозоров; ○—Н. И. Ларионов

другой коэффициенты a и b нужно находить вновь, так как их численные значения изменяются с температурой и концентрацией.

В результате наших исследований было выяснено еще одно обстоятельство. В уравнении (3) величина a предполагается отрицательной. Между тем согласно нашим экспериментальным данным (рис. 13) при 60, 70 и 75° С эта величина должна иметь положительный знак. Это замечание относится и к некоторым другим водно-спиртовым смесям.

На рис. 14 в соответствии с нашими данными показана зависимость $\frac{\beta-\beta_0}{g}$ от g для смеси $C_2H_5OH+H_2O$. Кривая для 10° С, построенная по данным П. Е. Прозорова, хорошо подтверждается ходом наших кривых, построенных для более высоких температур. Графики на рис. 14 свидетельствуют о том, что и для водных смесей C_2H_5OH имеет место отчетливо выраженное отклонение от линейности в зависимости $\frac{\beta-\beta_0}{g}$ от g.

Соотношение (4) справедливо для смеси $C_2H_5OH+H_2O$ при температурах 10 — 50° С лишь в пределах концентраций 0 — 30% и 50 — 100% при температурах 60 — 70°С — в пределах 30 — 100%, при температуре 80°С в пределах 30 — 60%. При этом и в данном случае численные значения коэффициентов a и b с температурой и концентрацией изменяются.

---

* Речь идет об ошибках в численных значениях $\frac{\beta-\beta_0}{g}$, а не о самих величинах β.

Редакция.

Особенно резкое отклонение от линейности в зависимости $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ от g наблюдается для смеси n-$C_3H_7OH + H_2O$ (рис. 15). В данном случае соотношение (3) совсем не может быть использовано для вычисления $\beta_ф$ смеси.

Для полноты картины на рис. 16 показана зависимость $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ от g для смеси n-$C_4H_9OH + H_2O$ в пределах концентрации, обусловленных взаимной растворимостью спирта и воды. Здесь в области высоких концентраций обращает на себя внимание более пологий ход кривых $\frac{\beta - \beta_0}{g} =$

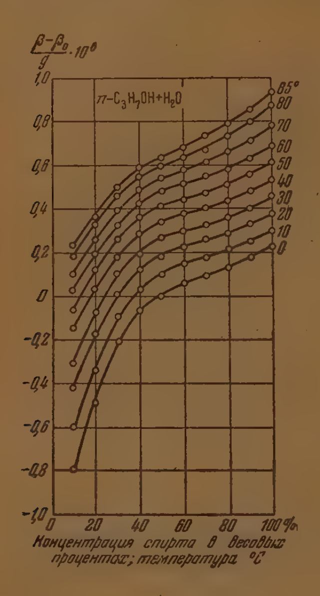


Рис. 15. Зависимость $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ от g для водных смесей н-пропилового спирта

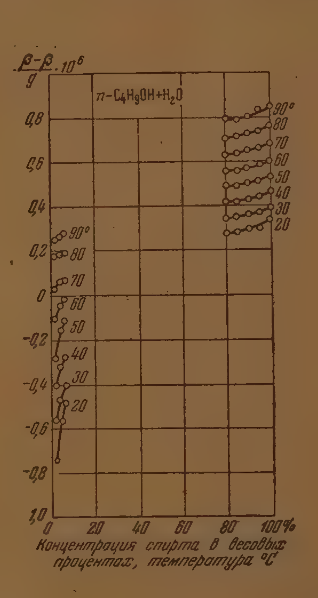


Рис. 16. Зависимость $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ от g для водной смеси н-бутилового спирта

$= f(g)$ по сравнению с аналогичными кривыми для смеси n-$C_3H_7OH + H_2O$.

На рис. 17 приведено сопоставление изотерм $\frac{\beta - \beta_0}{g} = f(g)$ при 20°C для водных смесей метилового спирта (кривая *1*), этилового спирта (кривая *2*) и н-пропилового спирта (кривая *3*). Вид этих кривых свидетельствует о том, что уравнение (3) не может воспроизвести хотя бы одну из них с достаточной степенью точности.

Приведенный выше анализ наших экспериментальных данных о сжимаемости водно-спиртовых смесей показал, что соотношение (3) может быть использовано для вычисления $\beta_ф$ этих смесей с очень большими ограничениями и осторожностью. Именно этими ограничениями в значительной мере снижается практическая ценность рассматриваемого соотношения. Кроме того, экспериментальные данные наши и других авторов свидетельствуют о том, что $\beta_ф$ смеси испытывает с температурой большие изменения.

Из изложенного выше следует, что вопрос о зависимости β_φ от концентрации смесей с ассоциированными компонентами еще не получил удовлетворительного решения. В связи с этим мы предприняли попытку рассчитать β_φ смесей при помощи соотношения Рао [9]:

$$v^{1/3}\frac{M}{\rho} = R, \tag{5}$$

где v — скорость ультразвука, M — молекулярный вес, ρ — плотность, R — характерная для данной жидкости постоянная величина, не зависящая от температуры и называемая молекулярной скоростью.

Как известно, многочисленные экспериментальные данные для чистых жидкостей подтвердили [8—10] справедливость соотношения (4). Кроме того, было установлено, что R является простой суммой инкрементов атомов и связей, т. е. обладает аддитивностью наподобие молекулярной рефракции, парахора и других величин.

В. Ф. Ноздрев [10], исследовавший органические жидкости в широкой области температур и давлений, показал, что постоянную R можно получить, исходя из закона соответственных состояний. Он также нашел условия, при которых соблюдается постоянство R.

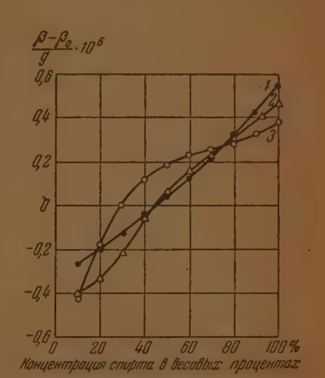


Рис. 17. Зависимость $\frac{\beta-\beta_0}{g}$ от g для водных смесей: 1—метилового, 2—этилового и 3—н-пропилового спирта

Б. Б. Кудрявцев и Е. И. Сорокина [11] исследовали методом ультраакустического интерферометра растворы камфоры в CCl_4, дифениламина в CCl_4; азобензола в CCl_4, азобензола в C_6H_6 и показали, что R для этих растворов не зависит от температуры и является аддитивной функцией состава раствора. К аналогичным выводам пришел В. А. Маринин [12], исследовавший ряд бензольных растворов. Таким образом выяснилось, что правило Рао применимо не только к чистым жидкостям, но и к растворам с неассоциированными компонентами.

При рассмотрении вопроса о применении правила Рао к водно-спиртовым смесям мы обнаружили, что для этих смесей величина R слабо, но систематически возрастает с температурой [6] и может быть вычислена по эмпирической формуле

$$R_t = R_{20} + 0{,}1\,\Delta t, \tag{6}$$

где R_t и R_{20} — молекулярные скорости звука при $t°$ и 20° С соответственно, Δt — разность между $t°$ и 20° С.

Для вычисления величины R того или иного вещества данного гомологического ряда в литературе [8] приводится формула

$$R = aM + b, \tag{7}$$

где a и b — постоянные для данного гомологического ряда, M — молекулярный вес.

Анализ наших экспериментальных данных показал, что величина R для водно-спиртовых смесей в широких пределах концентраций тоже может быть вычислена по формуле (7), в которой под M в данном случае нужно понимать средний молекулярный вес смеси. Численные значения a и b и пределы применимости соотношения (7) для исследованных нами смесей даны в табл. 2.

Таблица 2

Смеси	a	b	Уравнение (6) применимо в пределах концентрации (% в молярных долях)
$CH_3OH + H_2O$	17,44	—107	0—12,3
$CH_3OH + H_2O$	14,80	— 52	19,4—100
$C_2H_5OH + H_2O$	16,54	— 90	4,2—8,9
$C_2H_5OH + H_2O$	14,32	— 46	14,3—100
n-$C_3H_7OH + H_2O$	14,01	— 42	3,2—7
n-$C_3H_7OH + H_2O$	14,03	— 44	11,4—100
n-$C_4H_9OH + H_2O$	14,01	— 48	57,9—100
C_4H_9OH (изо) $+ H_2O$	13,92	— 46	57,9—100

Комбинируя (5), (6) и (7) с (1), получим уравнение

$$\beta_\varphi = \frac{M^6}{aM + b + 0{,}1\,\Delta t)^6\,\rho^7}, \tag{8}$$

дающее возможность рассчитать величину β_φ для смеси с учетом температуры и состава (среднего молекулярного веса) смеси.

Таблица 3

$t = 20°$ C

M	$\beta_\varphi \cdot 10^6$ ат$^{-1}$ эксп.	$\beta_\varphi \cdot 10^6$ ат$^{-1}$ расч.	$\frac{\Delta\beta_\varphi}{\beta_\varphi}$ в %	M	$\beta_\varphi \cdot 10^6$ ат$^{-1}$ эксп.	$\beta_\varphi \cdot 10^6$ ат$^{-1}$ расч.	$\frac{\Delta\beta_\varphi}{\beta_\varphi}$ в %
$CH_3OH + H_2O$				n-$C_3H_7OH + H_2O$			
18,82	43,5	43,51	0,0	19,36	41,9	41,9	0,0
19,73	42,5	42,53	0,0	20,93	42,7	42,7	0,0
20,72	42,4	42,4	0,0	22,79	46,6	46,6	0,0
21,82	44,3	44,3	0,0	25,00	51,1	50,2	—1,8
23,05	48,40	49,4	+2,0	27,70	55,7	54,9	—1,8
24,42	53,8	53,8	0,0	31,04	60,1	58,9	—2,0
25,96	61,0	61,0	0,0	35,31	64,0	64,0	0,0
27,71	71,4	71,9	+0,6	40,93	69,1	69,1	0,0
29,71	83,9	82,6	—1,6	48,68	75,7	75,7	0,0
32,03	100,80	99,34	—1,5	60,06	84,3	85,0	+0,9
$C_2H_5OH + H_2O$				n-$C_4H_9OH + H_2O$			
19,17	42,2	42,2	0,0	45,65	68,9	68,9	0,9
20,50	39,5	39,5	0,0	50,50	70,5	70,5	0,0
22,02	40,3	42,4	+6	56,51	72,5	72,5	0,0
23,80	44,2	44,2	0,0	64,12	74,8	74,8	0,0
25,88	49,6	48,6	—2,0	74,12	78,2	78,2	0.0
28,37	55,6	54,4	—2,0	C_4H_9OH (изо) $+ H_2O$			
31,38	62,8	61,1	—3,0	50,50	76,0	75,4	—0,8
35,11	70,74	68,2	—3,6	56,51	78,8	78,0	—1,1
41,52	84,2	84,2	0,0	64,12	82,2	82,2	0,0
46,05	92,2	95,6	+4,0	74,12	86,3	85,6	—0,9

Таблица 4

Водные смеси	$\beta \cdot 10^6$ ат$^{-1}$	t° C 20	30	40	50	60	70	80	90
20% спирта									
CH_3OH	$\beta_{эксп.}$	42,5	42,6	42,9	43,5	44,2	45,2	—	—
	$\beta_{расч.}$	42,5	42,6	42,9	43,8	44,2	46,1	—	—
	$\frac{\Delta\beta}{\beta}$ 100%	0	0	0	0,8	0	2,0	—	—
C_2H_5OH	$\beta_{эксп.}$	39,5	40,2	40,9	41,9	41,8	43,1	46,2	—
	$\beta_{расч.}$	39,5	40,2	40,9	41,4	42,4	43,7	45,2	—
	$\frac{\Delta\beta}{\beta}$ 100%	0	0	0	—1,3	1,5	1,5	—2,3	—
n-C_3H_7OH	$\beta_{эксп.}$	42,7	43,2	44,0	45,2	46,4	47,6	48,7	—
	$\beta_{расч.}$	42,7	43,2	44,0	45,2	46,4	47,6	48,7	—
	$\frac{\Delta\beta}{\beta}$ 100%	0	0	0	0	0	0	0	—
70% спирта									
CH_3OH	$\beta_{эксп.}$	61,0	64,3	67,9	72,0	75,0	—	—	—
	$\beta_{расч.}$	61,0	63,6	66,0	70,7	74,8	—	—	—
	$\frac{\Delta\beta}{\beta}$ 100%	0	—0,5	—3,0	—1,7	—0,3	—	—	—
C_2H_5OH	$\beta_{эксп.}$	62,8	66,4	70,5	74,7	79,4	84,7	—	—
	$\beta_{расч.}$	61,1	64,4	68,2	72,5	77,2	82,6	—	—
	$\frac{\Delta\beta}{\beta}$ 100%	—2,8	—3,0	—3,3	—3,0	—2,8	—2,7	—	—
n-C_3H_7OH	$\beta_{эксп.}$	64,0	67,6	71,5	75,8	80,4	85,4	90,8	—
	$\beta_{расч.}$	64,0	67,1	71,1	75,2	79,7	85,0	90,6	—
	$\frac{\Delta\beta}{\beta}$ 100%	0	—0,8	—0,5	—0,8	—0,9	—0,5	—0,3	—
85% спирта									
n-C_4H_4OH	$\beta_{эксп.}$	70,5	74,6	79,2	84,3	89,9	95,8	102,6	110,0
	$\beta_{расч.}$	70,5	74,6	79,2	84,3	89,9	95,8	103,5	111,6
	$\frac{\Delta\beta}{\beta}$ 100%	0	0	0	0	0	0	0,9	1,2
C_4H_9OH (изо)	$\beta_{эксп.}$	76,0	81,0	86,2	92,8	98,4	105,6	113,0	121,9
	$\beta_{расч.}$	75,4	80,0	85,1	90,9	97,1	103,7	112,5	121,0
	$\frac{\Delta\beta}{\beta}$ 100%	—0,8	—1,3	—1,3	—2,0	—1,4	—1,9	—0,5	—0,8

В табл. 3 сопоставлены экспериментальные значения коэффициента адиабатической сжимаемости $\beta_{эксп.}$ для исследованных смесей при 20°C с аналогичными величинами, вычисленными $\beta_{расч.}$ по формуле (8) с учетом данных для a и b, помещенных в табл. 2.

Как видно из табл. 3, наибольшие расхождения между $\beta_{эксп.}$ и $\beta_{расч.}$ имеют место для смеси $C_2H_5OH + H_2O$. Для водных смесей метилового, н-пропилового, н-бутилового и изобутилового спиртов имеем хорошее совпадение $\beta_{расч.}$ с $\beta_{эксп.}$.

В табл. 4 в широких интервалах температур сравниваются значения $\beta_{расч.}$, вычисленные по формуле (7), с теми же величинами, найденными экспериментально ($\beta_{эксп.}$) для водных смесей, содержащих 20 и 70% метилового, этилового и н-пропилового спиртов, и 85% н-бутилового и изобутилового спиртов. Как можно убедиться из рассмотрения таблиц, наибольшее отклонение $\beta_{расч.}$ от $\beta_{эксп.}$ наблюдается для смесей $C_2H_5OH + H_2O$. Для остальных водно-спиртовых смесей имеет место хоршее совпадение $\beta_{расч.}$ с $\beta_{эксп.}$.

Разумеется, соотношение (7) нужно рассматривать лишь как первое приближение в решении вопроса о зависимости смесей от температуры и концентрации. Тем не менее оно дает лучшие результаты, чем формула (3), так как, во-первых, им учитывается как состав смеси, так и температура; во-вторых, оно не требует введения новых численных значений для коэффициентов a и b при переходе от одной температуры к другой.

В заключение выражаю искреннюю благодарность проф. В. Ф. Ноздреву за ценные советы и консультации, которыми я пользовался при выполнении этой работы.

Выводы

1. Экспериментально изучена адиабатическая сжимаемость водных смесей CH_3OH, C_2H_5OH и $n\,C_3H_7OH$ в широких интервалах температур и концентрации и водных смесей n-C_4H_9OH, C_4H_9OH (изо) и $C_5H_{11}OH$ (изо) в пределах концентраций, допускаемых взаимной растворимостью спирта и воды.

2. Показано, что адиабатическая сжимаемость водно-спиртовых смесей изменяется с температурой по довольно сложному закону. Однако в определенной области концентраций и температур β_φ смесей может быть вычислен с точностью до 1% по формуле $\beta_\varphi = \beta_{\varphi 20}(1 + k\Delta t)$.

3. Обнаружено, что β_φ водно-спиртовых смесей с малой концентрацией спирта с возрастанием температуры проходит через минимум. С повышением концентрации спирта минимум β_φ смещается в сторону низких температур. Наши данные хорошо согласуются с результатами П. Е. Прозорова и В. Ф. Ноздрева, которые исследовали β_φ воды и показали, что для нее β_φ проходит через минимум при 80°С.

Для исследованных смесей при низких концентрациях (10%) β_φ можно считать практически постоянным в пределах от $\sim 20°$ до $\sim 80°$С.

4. Вывод П. Е. Прозорова о том, что β_φ смеси $C_2H_5OH + H_2O$ с температурой понижается и смещается в сторону высоких концентраций, подтвержден и распространен на более широкую область температур. Показано, что в этом отношении и другие водно-спиртовые смеси ведут себя аналогично смесям C_2H_5OH.

5. Обнаружено, что при высоких температурах β_φ исследованных смесей с концентрацией плавно возрастает, не проходя через минимум.

6. Показано, что соотношение $\beta = \beta - ag + bg^2$, предложенное П. Е. Прозоровым, является лишь грубым приближением в решении вопроса о зависимости β_φ смесей от концентрации и ни в коем случае не может претендовать на универсальность даже в пределах ограниченного гомологического ряда веществ. Об ограниченности этой формулы можно судить и потому, что ею совершенно не учитывается влияние температуры на сжимаемость.

7. Для вычисления коэффициента адиабатической сжимаемости водно-спиртовых смесей в широких интервалах температур и концентраций предложена формула (7), дающая результаты, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными.

Московский областной педагогический институт

Поступила 14. VIII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тарасов, В. П. Беринг, А. А. Сидорова, Журн. физ. химии, 8, 372, 1936.
2. П. Е. Прозоров, Журн. физ. хим., 14, 391, 1940; Кандидатская диссертация, НИИФ МГУ, 1939.
3. А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 20, 981, 1946.
4. И. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, ГИТЛ, 1949.
5. Н. И. Ларионов, Уч. зап. МОПИ, 20, 1952.
6. Н. И. Ларионов, Кандидатская диссертация, МОПИ, 1951.
7. П. Е. Прозоров и В. Ф. Ноздрев, ЖЭТФ, 9, 265, 1939.
8. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований, Гостехиздат, 1952.
9. Ramo Rao, Ind. Journ. phys., 14, 109, 1940.
10. В. Ф. Ноздрев, Докторская диссертация, НИИФ, МГУ, 1950.
11. Б. Б. Кудрявцев и Е. И. Сорокина, ЖЭТФ, 19, 158, 1949.
12. В. А. Маринин, Журн. физ. химии, 25, 641, 1951.

О ТЕПЛОТАХ ИСПАРЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина

В работе, опубликованной ранее одним из нас совместно с Ц. Б. Фрид [1], было предложено уравнение для вычисления скрытых теплот испарения бинарных смесей, имеющее вид:

$$L = \frac{L_1 p_1 \gamma_1 x + L_2 p_2 \gamma_2 (1 - x)}{p_1 \gamma_1 x + p_2 \gamma_2 (1 - x)}, \quad (1)$$

где L — дифференциальная теплота испарения смеси, L_1 и L_2 — теплоты испарения, а p_1 и p_2 — давление пара чистых компонентов, γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности компонентов в смесях и x — молярная доля первого компонента в жидкости. Подставляя в уравнение (1) значения коэффициентов активности, можно получить уравнения зависимости дифференциальной теплоты испарения жидких смесей от состава пара, а именно:

$$L = L_1 y + L_2 (1 - y). \quad (2)$$

Здесь y — молярная доля первого компонента в паре. Как было показано раньше [1, 2], уравнения (1) и (2) строго применимы только к идеальным и полуидеальным бинарным системам. Уравнение (2) совершенно идентично уравнению М. С. Вревского [3], если в последнем принять теплоты смешения равными нулю, что как-раз имеет место для идеальных и полуидеальных систем.

Уравнения (1) и (2) могут быть распространены на трех- и многокомпонентные системы. Вывод соответствующих уравнений совершенно аналогичен выводу уравнения для двухкомпонентных систем [1], поэтому он здесь не приводится. Для трехкомпонентных систем уравнения дифференциальной теплоты испарения имеют вид:

$$L = \frac{L_1 p_1 \gamma_1 x_1 + L_2 p_2 \gamma_2 x_2 + L_3 p_3 \gamma_3 x_3}{p_1 \gamma_1 x_1 + p_2 \gamma_2 x_2 + p_3 \gamma_3 x_3} \quad (3)$$

и

$$L = L_1 y_1 + L_2 y_2 + L_3 y_3, \quad (4)$$

где x_1, x_2 и x_3 — молярные доли соответствующих компонентов в жидкой фазе, а y_1, y_2 и y_3 — в паре.

Для многокомпонентных систем уравнения (3) и (4) могут быть написаны следующим образом:

$$L = \frac{\sum L_i p_i \gamma_i x_i}{\sum p_i \gamma_i x_i} \quad (5)$$

и

$$L = \sum L_i y_i. \quad (6)$$

Таблица 1

Этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол. $t = 50°$

Мол. доля C_2H_5OH в жидк.	$\frac{dp}{dT}$	По уравнению Клапейрона — Клаузиуса L	По уравнению (4) L	% расхождения
I. Бензол — дихлорэтан 0,698 : 0,302				
0,1	13,40	8104	8251	—1,83
0,2	14,59	8384	8382	—0,02
0,3	14,88	8400	8456	—0,67
0,4	15,14	8487	8508	—0,23
0,5	15,10	8516	8565	—0,56
0,6	15,00	8575	8611	—0,42
0,7	14,50	8545	8699	—1,82
0,8	14,15	8841	8819	+0,25
0,9	12,80	9078	9149	—0,78
			Среднее	—0,67
II. Бензол — дихлорэтан 0,500 : 0,500				
0,1	13,44	8385	8408	—0,27
0,2	14,40	8474	8546	—0,83
0,3	14,80	8563	8601	—0,44
0,4	15,05	8648	8629	+0,22
0,5	15,00	8709	8682	+0,31
0,6	14,90	8773	8732	+0,47
0,7	14,60	8779	8818	—0,44
0,8	14,07	8944	8950	—0,04
0,9	13,14	9480	9236	+2,57
			Среднее	—0,10
III. Бензол — дихлорэтан 0,276 : 0,724				
0,1	12,90	8341	8578	—2,83
0,2	14,10	8534	8704	—2,00
0,3	14,60	8652	8768	—1,36
0,4	14,68	8693	8807	—1,31
0,5	14,70	8732	8844	—1,28
0,6	14,71	8832	8901	—0,78
0,7	14,37	8865	8977	—1,27
0,8	13,96	9135	9102	+0,36
0,9	12,60	9280	9244	+0,37
			Среднее	—1,12

Как и для двухкомпонентных систем, написанные выше уравнения строго применимы лишь к идеальным и полуидеальным системам. К остальным системам они применимы с некоторым приближением.

Уравнение (4) нами было использовано для вычисления дифференциальной теплоты испарения в трехкомпонентных системах: 1) этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол и 2) этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода. Данные по давлению и составу пара этих систем опубликованы ранее [4, 5]. Для сравнения теплоты испарения смесей вычислялись также по уравнению Клапейрона — Клаузиуса.

Полученные данные приведены в табл. 1 и 2. Римскими цифрами отмечены разрезы с постоянным соотношением двух компонентов (бензол и дихлорэтан, спирт и вода), молярная доля третьего компонента дана

Таблица 2

Этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода. $t = 50°$

Мол. доля $C_2H_4Cl_2$ в жидк.	$\frac{dp}{dT}$	По уравнению Клапейрона — Клаузиуса L	По уравнению (4) L	% расхождения
		I. Спирт — вода 0,883 : 0,117		
0,1	13,36	9758	9501	+2,63
0,2	14,39	9435	9356	+0,83
0,3	14,92	9135	9277	−1,55
0,4	15,34	9070	9205	−1,48
0,5	15,36	9010	9164	−1,70
0,6	15,30	8961	9161	−2,23
0,7	15,00	8908	9108	−2,23
0,8	14,40	8785	9064	−3,18
0,9		8637	8856	−2,53
			Среднее	−1,40
		II. Спирт — вода 0,664 : 0,336		
0,1	14,10	9359	9404	−0,47
0,2	15,40	9195	9307	−1,21
0,3	15,70	9026	9252	−2,51
0,4	15,90	8972	9218	−3,85
0,5	16,00	8969	9046	−0,82
			Среднее	−1,78
		III. Спирт — вода 0,540 : 0,460		
0,05	13,20	9282	9416	−1,44
0,10	14,48	9090	9252	−1,77
0,15	15,00	8865	9203	−3,81
0,20	15,40	8800	9171	−4,21
			Среднее	−2,80
		IV. Спирт — вода 0,428 : 0,572		
0,05	13,70	9050	9373	−3,56
0,10	14,53	8562	9216	−7,6
0,15	15,23	8493	9142	−7,5
			Среднее	−6,2

в первом столбце. Значения $\frac{dp}{dT}$, приведенные во втором столбце этих таблиц, вычислялись нами методом Стирлинга [6]. В последнем столбце дан процент расхождения между значениями, полученными по уравнению Клапейрона — Клаузиуса и по уравнению (4).

Как видно из табл. 1, для системы этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол процент расхождения выражается небольшими величинами. Для системы этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода (табл. 2) имеет место большое расхождение, причем оно тем значительнее, чем ближе состав смеси приближается к области расслаивания. Так, например, для смесей IV разреза расхождение в среднем достигает 6%. Из табл. 1 и 2 видно, что, за небольшим исключением, почти во всех случаях теплоты испарения, вычисленные по уравнению (4), имеют большее численное значение, чем найденные по уравнению Клапейрона — Клаузиуса. Это

завышение объясняется тем, что в уравнении (4) не учитывается величина $\frac{d\gamma}{dT}$, имеющая отрицательный знак.

Тройные системы, на которых был проведен метод вычисления теплот испарения, являются системами с большим отклонением от закона Рауля. В системах с меньшим отклонением от закона Рауля, где коэффициенты активности компонентов изменяются с температурой незначительно, расхождение будет небольшим, т. е. оно будет приближаться к таковому в аналогичных бинарных системах.

Таким образом, можно сделать вывод, что уравнения (3) и (4) вполне могут быть применимы для вычисления теплот испарения трехкомпонентных систем. Преимущество их состоит в том, что для вычисления теплот испарения они требуют минимального количества экспериментальных данных, а именно: теплоты испарения чистых компонентов и состав пара смеси при данной температуре.

Выводы

1. Дано уравнение для вычисления скрытых дифференциальных теплот испарения многокомпонентных систем летучих жидкостей.

2. На примере трехкомпонентных систем этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол и этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода показана удовлетворительная сходимость между значениями теплот испарения, вычисленными по предложенной формуле и по уравнению Клапейрона — Клаузиуса.

Среднеазиатский государственный
университет
Ташкент

Поступила
24.IX.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид, Журн. физ. химии, 22, 1126, 1948.
2. В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид, Журн., физ. химии, 22, 1263, 1948.
3. А. А. Глаголева, Журн. общ. химии, 11, 768, 1941.
4. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Журн. физ. химии, 26, 719, 1952.
5. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина, Журн. физ. химии, 26, 1439, 1952.
6. А. Вииьерон, Обработка результатов физико-химических наблюдений, ОНТИ, Москва, 1936, стр. 101.

ОБ АССОЦИАЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

А. М. Евсеев и В. П. Лебедев

Исследование различных свойств жидкостей дает ценные сведения о межмолекулярном взаимодействии, так как само существование жидкостей обязано этому взаимодействию. Поведение многих жидкостей не подчиняется «идеальным» законам; таковы отклонения константы Кистяковского — Трутона, изменение величины парахора с температурой и т. д.

Среди этих явлений наиболее интересным является изменение поляризации растворенного вещества, вычисляемое по формуле Дебая:

$$P_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M_2}{d_2} = \frac{4}{3}\pi N\alpha + \frac{4}{3}\pi N\frac{\mu^2}{3kT}, \qquad (1)$$

в зависимости от концентрации раствора. Если откладывать P_2 (P_2 — поляризация растворенного вещества) как функцию концентрации полярного вещества в неполярном растворителе, то для многих веществ P_2 дает монотонно спадающую кривую; типичный случай подобной зависимости показан на рис. 1. Это явление характерно для большого числа полярных молекул *.

Между тем для идеального раствора полярного вещества в неполярном растворителе его поляризация вообще не должна была бы меняться с концентрацией, а рост общей поляризации раствора с ростом концентрации должен был бы быть прямо пропорциональным последней.

Вполне естественно принять, как это и было сделано рядом исследователей, что причиной падения поляризации полярного вещества с ростом концентрации (причиной отклонения от «идеальных» соотношений) является межмолекулярное взаимодействие, приводящее в частном случае к молекулярной ассоциации, причем под последней подразумевается или, во-первых, образование комплексов вполне определенного состава, или, во-вторых, упорядочение расположения молекул с образованием комплексов неопределенного состава. Все эти процессы объясняются наличием дисперсионных, ориентационных и индукционных сил.

К количественной оценке сил взаимодействия можно подойти, изучая различные свойства полярных молекул в растворах, например вязкость, как это недавно, вообще для всех жидкостей, было сделано Г. М. Панченковым [1], магнитные свойства и т. д. В настоящей работе взаимодействие молекул рассматривается на основании данных по молекулярной поляризации жидкостей в зависимости от концентрации.

Поскольку электронная составляющая поляризации существенно не может зависеть от концентрации (см. ниже), наиболее интересно рассматривать изменение поляризации ориентационной. Последняя выражается по Дебаю формулой:

$$P^{op} = \frac{4}{3}\pi N\frac{\mu^2}{3kT}. \qquad (2)$$

* Интересным случаем являются растворы спиртов, для которых характерны ярко выраженные экстремальные зависимости поляризации от концентрации. В настоящей работе эти случаи не обсуждаются.

Очевидно, если некоторая доля молекул войдет в состав комплексов с полной электростатической компенсацией дипольных моментов, ориентационная поляризация уменьшится на величину:

$$\Delta P^{op} = \frac{4}{3}\pi N' \frac{\mu^2}{3kT}, \tag{3}$$

где N' — число молекул, вошедших в ассоциацию. Тогда доля одиночных молекул определится формулой:

$$1 - \eta = \frac{P_\infty^{op} - \Delta P^{op}}{P_\infty^{op}} \tag{4}$$

или

$$1 - \eta = \frac{P^{op}}{P_\infty^{op}}, \tag{5}$$

где η — степень ассоциации, равная $\frac{N'}{N}$. Исходя из (5), получаем

$$\eta = \frac{P_\infty^{op} - P^{op}}{P_\infty^{op}}. \tag{6}$$

Если перейти к полным молярным поляризациям, то

$$\eta = \frac{P_\infty - P}{P_\infty - R}, \tag{7}$$

где P_∞ — поляризация при бесконечном разведении, P — эффективная поляризация при данной концентрации * и R — рефракция.

Уравнение (7) впервые было дано Вольфом [2], который рассматривал его как количественную меру ассоциации молекул при изменении концентрации растворенного полярного вещества в неполярном растворителе.

К выводу этого соотношения можно подойти следующим путем: пусть N' ассоциированных молекул образуют не обладающие дипольными моментами комплексы состоящие из n молекул (т. е. при ассоциации n молекул их дипольные моменты взаимно компенсируются). Примем еще одно важное и достаточно оправданное физически предположение о том, что поляризуемость комплекса равна сумме поляризуемостей отдельных образовавших его молекул, т. е.

$$\alpha_n = n\alpha. \tag{9}$$

Тогда часть электронной поляризации, вносимая ассоциированными комплексами, будет равна

$$\frac{4}{3}\pi \frac{N'}{n} n\alpha = \frac{4}{3}\pi N'\alpha, \tag{10}$$

где $\frac{N'}{n}$ — число ассоциированных комплексов.

---

* Эффективная поляризация рассчитывается по обычному способу с применением аддитивной схемы:

$$P_{12} = \gamma_1 P_1 + \gamma_2 P_2,$$

где P_1 — поляризация растворителя, P_2 — поляризация растворенного полярного вещества, γ_1 и γ_2 — концентрации в молярных долях.

Как видно, для учета поляризации комплексов при сделанном предположении нет необходимости в детализации состава комплексов (n) *. Получаемые уравнения определяют только число молекул, вошедших в ассоциированные комплексы, независимо от их состава.

Общая молярная поляризация будет равна

$$P = \frac{4}{3}\pi(N-N')\overline{\alpha} + \frac{4}{3}\pi(N-N')\frac{\mu^2}{3kT} + \frac{4}{3}\pi N'\overline{\alpha} =$$

$$= \frac{4}{3}\pi N\overline{\alpha} + \frac{4}{3}\pi(N-N')\frac{\mu^2}{3kT} \qquad (12)$$

или

$$P = R + P_{\infty}^{\text{ор}} - \Delta P^{\text{ор}}. \qquad (13)$$

Отсюда, учитывая, что $\Delta P^{\text{ор}} = \frac{4}{3}\pi N'\frac{\mu^2}{3kT}$, а $P_{\infty}^{\text{ор}} + R = P_{\infty}$, получаем

$$\eta = \frac{N'}{N} = \frac{P_{\infty} - P}{P_{\infty} - R}. \qquad (14)$$

Интересно отметить, что при $\eta = 1$, при полной ассоциации всех молекул, P должно равняться R, т. е. все вещество должно вести себя как неполярное.

При сопоставлении констант равновесий, вычисленных на основании данных о поляризации в растворе в предположении образования двойных молекул для нитробензола, уксусной кислоты и т. д., с результатами криоскопических наблюдений [3] было найдено, что совпадение имеет место только в разбавленных растворах. В области больших концентраций ассоциация молекул в двойные комплексы не подчиняется закону действующих масс.

На представлении о существовании в растворе равновесных концентраций двойных, тройных и т. д. ассоциированных молекул, образование которых подчиняется закону действующих масс, основана и наиболее общая теория молекулярных комплексов Вольфа и Герольда [4].

Основным недостатком этой теории является необходимость определения большого числа констант эмпирическим путем. Кроме того, эта теория не может быть приложена к конкретным случаям, ибо она основывается (это свойственно вообще всем теориям молекулярной ассоциации) на применении закона действующих масс в его обычной форме к процессу образования молекулярных комплексов. Как выше было указано, это положение не оправдывается экспериментальными данными. Так, например, опытные данные для уксусной кислоты, для которой образование двойных комплексов, вообще говоря, несомненно, говорят о том, что для полного объяснения изменения поляризации с концентрацией не достаточна схема образования двойных молекул с диполем, равным нулю **.

Наиболее интересен для рассмотрения тот простейший и чаще всего встречающийся случай ассоциации, когда на кривой $P_2 = f(\gamma_2)$ (рис. 1) не имеется экстремальных точек. До сих пор подобная ассоциация объяс-

---

* Возможно расширить это и на случай образования комплексов различного состава; тогда поляризация ассоциированных комплексов будет равна

$$\sum_i \frac{N_i'}{n_i}\frac{4}{3}\pi n_i\overline{\alpha} = \frac{4}{3}\pi\overline{\alpha}\sum_i N_i' = \frac{4}{3}\pi N'\overline{\alpha}, \qquad (11)$$

поскольку $\sum_i N_i' = N'$ (N_i' — число молекул растворенного вещества, вошедших в комплексы состава n_i).

** Ниже ассоциация уксусной кислоты будет подвергнута специальному обсуждению.

нялась исключительно полной компенсацией диполей при образовании комплекса (обычно двойного) по типу, изображенному на рис. 2.

Однако, как уже указывалось, во-первых, соотношения простой теории вовсе не требуют значения числа молекул в комплексе (т. е. число молекул в комплексе остается неопределенным), и, во-вторых, теория, построенная на подобных моделях, оказывается неприменимой в общем виде к разнообразным конкретным случаям, при рассмотрении зависимости $P_2 = f(\gamma_2)$ в области любых концентраций.

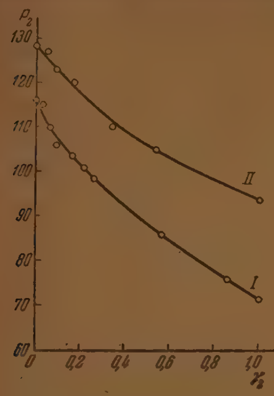


Рис. 1. Зависимость от концентрации γ_2 поляризации P_2; *I* — хлористого бутила в гексане и *II*—бромистого гептила в гептане

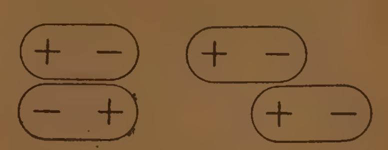


Рис. 2

Причина этого проста — всякая искусственная модель комплекса только случайно может оказаться верной. На самом деле наиболее логично рассматривать раствор как некоторую совокупность молекул растворителя и растворенного вещества, находящихся в различных возможных ориентационных состояниях, из которых крайними являются: полная ориентация молекулы по отношению к внутримолекулярному полю и полная дезориентация молекулы во внутримолекулярном поле.

Примерно аналогичные взгляды на природу жидкости развил в последнее время Г. М. Панченков [1], который, исходя из экспериментальных данных и высказанных им теоретических положений по вязкости жидкостей, дал картину конденсированного состояния, как некоторой совокупности равноправно (без образования ассоциированных комплексов определенного состава) взаимодействующих между собой (как полярных, так и неполярных) молекул; количественная сторона взаимодействия молекул по Г. М. Панченкову определяется их энергией.

Для дальнейшего изложения важно определить, что понимать под термином «одиночные молекулы»? Одиночные молекулы — молекулы, полностью не ориентированные во внутримолекулярном поле.

Принимая, что для конденсированных систем справедлива статистика Максвелла — Больцмана, определим число одиночных молекул выражением

$$n_1 = ne^{-A_0/kT}. \quad (15)$$

Следовательно, «одиночная молекула» должна обладать энергией теплового движения, превосходящей среднюю энергию теплового движения при данной температуре на величину A_0, для того чтобы преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия.

Эту критическую энергию A_0 можно определить как работу, которая должна быть затрачена против сил межмолекулярного взаимодействия для того, чтобы полностью ориентированную молекулу перевести в полностью дезориентированное, «одиночное» состояние. Отсюда энергия взаи-

модействия ориентированной молекулы с ее окружающими при напряженности внутримолекулярного поля E равна

$$-A_0 = -\mu E, \tag{16}$$

ибо ориентированными молекулами будут те, у которых угол между дипольным моментом и направлением внутримолекулярного поля достаточно близок к нулю, что позволяет косинус угла считать близким к единице.

Эта энергия и есть минимальная критическая энергия в уравнении (15) *.

Таким образом, исходя из изложенных представлений об ориентировке молекул во внутримолекулярном поле, долю одиночных молекул можно определить выражением

$$1 - \eta = e^{-A_0/kT}. \tag{17}$$

Тогда, сопоставляя уравнения (17) и (7), получим

$$e^{-A_0/kT} = \frac{P - R}{P_\infty - R} \tag{18}$$

или

$$P = R + (P_\infty - R)\, e^{-A_0/kT}. \tag{19}$$

Следовательно, с ростом концентрации растворенного вещества все большее число дипольных моментов компенсируется (частично или полностью) за счет возрастания сил межмолекулярного взаимодействия, число одиночных молекул уменьшается, и, как следствие этого, величина поляризации отклоняется от экстраполяционного значения при бесконечном разведении. С точки зрения излагаемого в настоящей статье взгляда, это отклонение определяется величиной A_0 — работой выхода молекулы из состояния полностью ориентированного по отношению к внутримолекулярному полю, в состояние, полностью по отношению к нему дезориентированное.

Проверка уравнения (19) по опытным данным особенно упрощается, если предположить, что для конденсированных систем вполне допустимо, независимость A_0 от температуры. Как будет видно ниже, это предположение оправдывается в диапазоне температур от 220 до 330° К (примерно от —50 до 50° С), и только ниже 220° К заметны для некоторых систем определенные отклонения.

Логарифмируя уравнение (18), получим

$$-\ln \frac{P - R}{P_\infty - R} = \frac{A_0}{kT}. \tag{20}$$

Прежде всего наиболее показательно провести проверку уравнения (20) по опытным данным для чистых жидкостей и сравнить для разных веществ значения критической энергии A_0. На рис. 3 и 4 приведены значения $-\ln \frac{P - R}{P_\infty - R}$ и зависимость $-\ln \frac{P - R}{P_\infty - R}$ от $\frac{1}{T}$ для ряда полярных веществ (опытные данные взяты из работ Смайса и Роджерса [3, 5, 6] и Смайса и Моргана [7]).

Как видно, теоретическая линейная зависимость $-\ln \frac{P - R}{P_\infty - R}$ от $\frac{1}{T}$ достаточно хорошо выполняется, особенно при высоких температурах. Однако

* При рассмотрении системы неполярный растворитель + полярное растворенное вещество все молекулы последнего будут обладать одинаковыми постоянными дипольными моментами, и, следовательно, критическая энергия для них будет одна и та же.

заслуживают внимания отклонения опытных точек от линейной зависимости в области низких температур, порядка 190°—200° K, для бромистого этила, бромистого и иодистого бутилов *. Причины подобных отклонений, вероятней всего, обязаны изменению состояния жидкости с уменьшением температуры, приводящему к изменению внутримолекулярного поля. Таким образом при этих температурах уже должна сказываться зависимость $A = f(T)$.

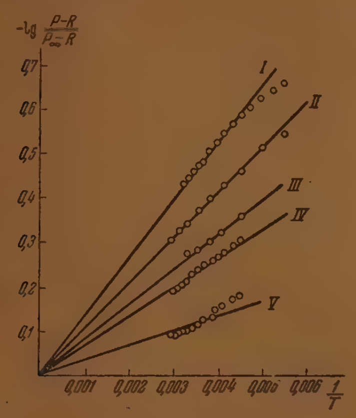


Рис. 3. $\lg \frac{P-R}{P_\infty - R} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для полярных жидкостей. *I*—бромистый этил в гексане [7]; *II*—хлористый бутил в гептане [5]; *III*—бромистый гептил в гептане [5]; *IV*—хлорбензол в гексане [7]; *V*—хлороформ в гексане [7]

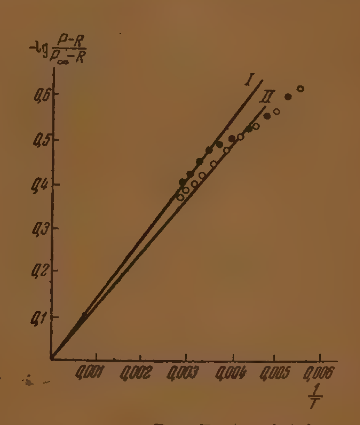


Рис. 4. $\lg \frac{P-R}{P_\infty - R} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для полярных жидкостей. *I*—иодистый бутил в гексане [5]; *II*—бромистый бутил в гептане

Расчет величин A_0 (приведенных в табл. 1) показывает, как это и следовало ожидать, что энергия выхода молекулы из сферы воздействия внутримолекулярного поля определяется главным образом значением дипольного момента: чем больше дипольный момент, тем больше A_0.

Таблица 1

Вещество, $T = 283°$ K	$\mu \cdot 10^{18}$	$A \cdot 10^{14}$, эрг
C_2H_5Br	2,00	4,28
C_4H_9Cl	1,90	3,10
$C_7H_{15}Br$	1,83	2,56
C_6H_5Cl	1,55	2,15
$CHCl_3$	1,05	1,03

Каким же путем можно подойти к теоретическому расчету величины критической энергии A_0?

Энергия взаимодействия диполя с окружающими молекулами равна

$$A = -\mu E, \tag{21}$$

* Разброс точек для хлороформа не закономерен и скорее всего связан с ошибками опыта. Это можно заключить и из хода функции $P_\infty\left(\frac{1}{T}\right)$. Здесь тоже наблюдается разброс точек и именно в области низких температур, как видно и на рис. 3.

где E — напряженность поля, создаваемого окружающими молекулами. Можно подсчитать зависимость этого поля от числа молекул в 1 см³ раствора полярного вещества в неполярном растворителе.

Рассмотрим молекулу, ориентированную в поле других n молекул, находящихся на некотором (определяемым радиусом сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия) расстоянии $\bar{r}$ от рассматриваемой молекулы. При этом пренебрежем взаимодействием остальных молекул, находящихся вне сферы радиуса $\bar{r}$. Определим радиус $\bar{r}$ таким образом, что внутри сферы находится только одна рассматриваемая молекула, а $\bar{n}$ с ней взаимодействующих расположены на границе.

Напряженность поля одной дипольной молекулы в направлении, перпендикулярном оси диполя, равна

$$\varepsilon = \frac{\mu}{r^3}. \tag{22}$$

Предположим, что взаимодействие молекул сильно не влияет на величину напряженности поля, ими создаваемого, т. е. общая напряженность поля, создаваемого n молекулами, равна сумме полей отдельных молекул *

$$E_n = \sum_n \frac{\mu}{r^3} = n\frac{\mu}{r^3}. \tag{23}$$

Поскольку каждая молекула со своим собственным полем не взаимодействует и в своем поле не ориентируется, необходимо выражение (23) умножить на 0,5, и окончательно для напряженности внутримолекулярного поля, создаваемого n молекулами, получаем

$$E_n = \frac{1}{2} n \frac{\mu}{r^3}, \tag{24}$$

где n — число полярных молекул в сфере радиуса r ** при данной концентрации растворенного вещества.

Число молекул в сфере радиуса r, т. е. в объеме $\frac{4}{3}\pi r^3$ равно

$$n = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{d_2}{M_2}\gamma_2 N, \tag{25}$$

где γ_2 — концентрация растворенного вещества в молярных долях, d_2 — плотность растворенного вещества, N — число Авогадро, r — радиус сферы в сантиметрах, а $\frac{d_2}{M_2}\gamma_2 N$ — число молекул растворенного вещества в 1 см³. Подставляя (25) в (24), получаем

$$E_n = \frac{2}{3}\pi N\mu \frac{d_2}{M_2}\gamma_2. \tag{26}$$

Тогда, в соответствии с уравнением (16), энергия взаимодействия одного диполя с окружающими молекулами будет равна

$$A_0 = -\frac{2}{3}\pi N\mu^2 \frac{d_2}{M_2}\gamma_2. \tag{27}$$

* Неточность этого предположения, аналогичного ранее сделанному о независимости A_0 от температуры, очевидно, играет решающую роль во всех случаях несовпадения теории с опытом. Получаемые на его основе соотношения успешно могут быть применены лишь в тех температурных интервалах, в которых A_0 существенно не зависит от температуры.

** Точнее говоря, n полярных молекул, окружающих сферу радиуса r.

Критическая же энергия A_0 равняется той же величине с обратным знаком: $A_0 = -A$, т. е.

$$A_0 = \frac{2}{3}\pi N\mu^2 \frac{d_2}{M_2}\gamma_2. \tag{28}$$

Подставляя значение в формулу (17), получим

$$1 - \eta = e^{-\frac{2\pi N\mu^2 d_2}{3kTM_2}\gamma_2} \tag{29}$$

или

$$P^{\text{op}} = P^{\text{op}}_{\infty} e^{-\frac{2\pi N\mu^2 d_2}{3kTM_2}\gamma_2}. \tag{30}$$

Величина, стоящая в показателе степени, легко может быть выражена через ориентационную поляризацию, а именно:

$$\frac{2\pi N\mu^2 d_2}{3kTM_2} = \frac{3}{2} P^{\text{op}}_{\infty} \frac{d_2}{M_2} = B. \tag{31}$$

Следовательно, выражение (30) может быть записано в следующем виде:

$$P^{\text{op}} = P^{\text{op}}_{\infty} e^{-\frac{3}{2} P^{\text{op}}_{\infty}\frac{d_2}{M_2}\gamma^2} = P^{\text{op}}_{\infty} e^{-B\gamma_2}. \tag{32}$$

Логарифмируя уравнение (32), получим

$$\lg P^{\text{op}} = \lg P^{\text{op}}_{\infty} - \frac{3}{4,6} P^{\text{op}}_{\infty} \frac{d_2}{M_2}\gamma_2 = \lg P^{\text{op}}_{\infty} - \frac{B}{2,3}\gamma_2. \qquad (33)\,*$$

Уравнение (33) показывает, что логарифм эффективной ориентационной поляризации является линейной функцией концентрации полярного вещества в неполярном растворителе.

При выводе формулы (30) был оставлен в стороне ряд факторов, могущих (иногда существенно) влиять на величину напряженности поля внутри жидкости. Не учитывались, в частности, геометрические особенности строения молекул и могущий возникнуть в связи с этим эффект экранировки [2]. Кроме того, был рассмотрен только один тип ассоциации, обусловленный силами электростатического характера. Тем не менее

* Попытка вывести зависимость поляризации от концентрации была сделана ван-Аркелем и Снеком [8]. Исходя из предположения о пропорциональности энергии взаимодействия молекул в растворе квадрату дипольного момента и числу молекул в 1 см³, они получили полуэмпирическим путем следующую формулу:

$$\frac{P^{\text{op}}_{\infty}}{P^{\text{op}}} = 1 + c\omega \frac{\mu^2}{3kT}\frac{4}{3}\pi N, \tag{34}$$

где c — некоторая постоянная, а $\omega = \frac{d_2}{M_2}\gamma_2$.

Интересно, что уравнения (32) и (33) в частном случае малых значений $B\gamma_2$ дают формулу ван-Аркеля и Снека.

Действительно, разлагая в ряд $e^{B\gamma_2}$:

$$e^{B\gamma_2} = 1 + \frac{B\gamma_2}{1!} + \frac{B^2\gamma_2^2}{2!} + \ldots \tag{35}$$

и отбрасывая все члены со степенями выше первой, получим

$$\frac{P^{\text{op}}_{\infty}}{P^{\text{op}}} \approx 1 + B\gamma_2 = 1 + 2\pi N \frac{\mu^2}{3kT}\frac{d_2}{M_2}\gamma_2. \tag{36}$$

формула (32), дающая экспоненциальное падение поляризации с ростом концентрации хорошо оправдывается на опыте. Эта зависимость графически изображена на рис. 5—11. Из этих иллюстраций видно, что фор-

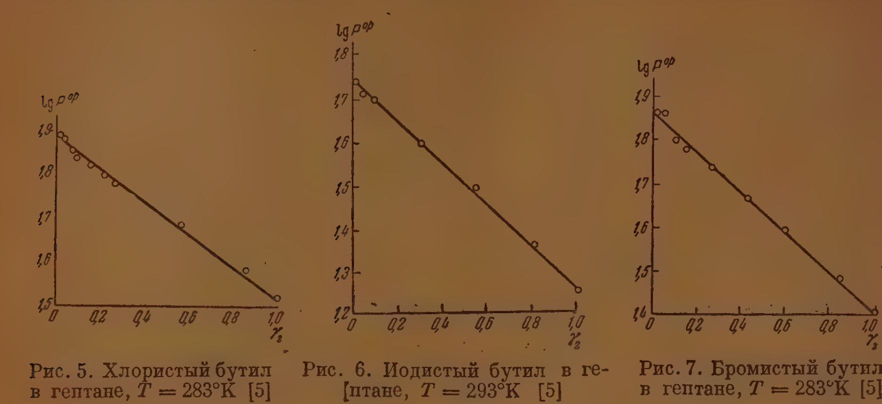
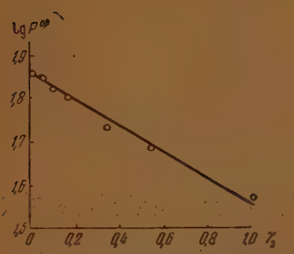


Рис. 5. Хлористый бутил в гептане, $T = 283°$K [5]

Рис. 6. Иодистый бутил в гептане, $T = 293°$K [5]

Рис. 7. Бромистый бутил в гептане, $T = 283°$K [5]



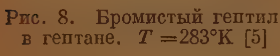


Рис. 8. Бромистый гептил в гептане. $T = 283°$K [5]

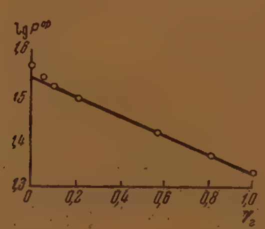


Рис. 9. Бромистый метилен в бензоле, $T = 283°$K [5]

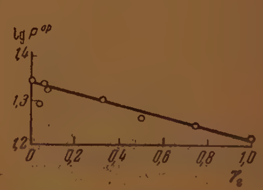


Рис. 10. Бромоформ в бензоле, $T = 283°$K [5]

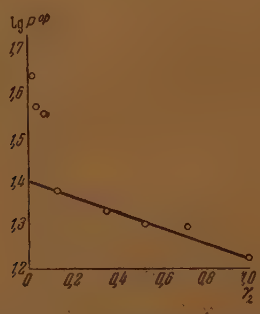


Рис. 11. Уксусная кислота в эфире, $T = 283°$K [3]

мула (33), дающая зависимость молярной поляризации от концентрации, хорошо согласуется с опытом.

Для уксусной кислоты (рис. 11) на прямую $\lg P^{\text{op}} f(\gamma_2)$ в области концентраций до 0,1 молярной доли не ложатся три экспериментальные точки. Выше было упомянуто, что уксусная кислота в области малых концентраций образует двойные молекулы. С точки зрения изложенных

представлений о характере ассоциации, можно сделать предположение о происходящей в начале ассоциации (раствор в эфире) в двойные молекулы, но с дипольным моментом, равным не нулю, а $1{,}08 \cdot 10^{-18}$* (для уксусной кислоты $\mu = 2{,}02 \cdot 10^{-18}$). Такая двойная молекула может иметь следующее гипотетическое строение:

$$\left[CH_3 = C \begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} — O — \underset{\underset{O}{\|}}{C} — CO_2 \right]$$

и дипольный момент, меньший, чем молекула уксусной кислоты.

Исходя из формулы (30), определив из опытных данных величину B, можно рассчитывать дипольный момент по уравнению

$$\mu = \sqrt{\frac{B\,3kTM_2}{2\pi N d_2}}. \qquad (37)$$

Таблица 2

Вещество	Растворитель	$\mu = \sqrt{\frac{B3kTM_2}{2\pi Nd_2}}$	$\mu = \sqrt{\frac{9kT}{4\pi N}(P_\infty - R)}$	% откл.	Автор
C_4H_9Cl	Гептан	1,66	1,88	11,7	[5]
C_4H_9J	»	2,01	1,59	26,4	[5]
C_4H_9Br	»	1,85	1,81	2,2	[5]
$C_7H_{15}Br$	»	1,83	1,83	0,0	[5]
C_6H_5Cl	»	1,33	1,52	11,8	[7]
C_2H_5Br	»	1,70	1,86	8,6	[7]
o-$C_6H_4Cl_2$ . .	Бензол	2,15	2,25	4,5	[6]
$CHBr_3$	»	0,89	1,02	12,7	[5]

В табл. 2 приведены данные подобного расчета ** и сопоставлены для сравнения с вычисленными по обычной формуле

$$\mu = \sqrt{\frac{9kT}{4\pi N}(P_\infty - R)}. \qquad (38)$$

Отклонения, для некоторых случаев довольно значительные, можно объяснить, во-первых, неучетом возможного эффекта экранировки и приближенностью, как выше уже указывалось, некоторых основных предположений, а, во-вторых, весьма вероятным образованием ассоциированных комплексов с неполностью компенсированным дипольным моментом***.

Итак, нет необходимости искать причины падения поляризации полярного вещества с ростом концентрации в ассоциации молекул в комплексы определенного состава, как это делалось до сих пор.

Под ассоциацией, в широком понятии этого слова, следует понимать фиксацию молекул во внутримолекулярном поле жидкости с полной или частичной компенсацией дипольных моментов ориентированных молекул. Это означает, что молекулы образуют более или менее стабильные группы, существующие в известных пределах, как единое целое.

* Вычислено из экстраполированного значения $\lg P_\infty^{\text{ор}} = 1{,}401$ по рис. 11.

** Данные для расчета взяты из работ Смайса с сотрудниками [3, 5, 6, 7]. При этом были использованы значения для достаточно высоких температур, поскольку при низких, как уже указывалось, возможны искажающие отклонения.

*** Последнее сомнительно только для случая иодистого бутила, для которого рассчитанное значение μ по (37) превышает полученное по (38).

Следует только еще раз подчеркнуть, что степень ассоциации отнюдь не является строго вычисляемой величиной, поскольку для ее вычисления делается предположение о полной компенсации диполей, а в действительности ассоциация в большинстве случаев приводит, вероятно, лишь к частичному их погашению, и, следовательно, вычисляемая степень ассоциации является предельной величиной, определяющей нижнюю границу числа ассоциированных молекул.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. Н. И. Кобозеву за постоянный интерес к настоящей работе и ряд данных им ценных советов.

Выводы

1. Показано, что при вычислении степени ассоциации по соотношению:

$$\eta = \frac{P_\infty - P}{P_\infty - R},$$

во-первых, нельзя основываться на какой-либо определенной модели ассоциации и, во-вторых, вычисляемая степень ассоциации есть лишь величина, показывающая нижнюю границу числа ассоциированных молекул.

2. Дана картина состояния полярного вещества в неполярном растворителе как некоторого конгломерата в той или другой степени ориентированных во внутримолекулярном поле полярных молекул.

3. На основе этих представлений выведено уравнение, дающее зависимость молярной ориентационной поляризации от концентрации для случая электростатической ассоциации:

$$P^{op} = P^{op}_\infty e^{-B\gamma}$$

[см. (31) и (32)].

4. Показано, что уравнение (32) применимо в достаточно широком интервале температур, и только при низких температурах (ниже —50° С) наблюдаются отклонения.

5. Выведена формула для константы B, характеризующей взаимодействие молекул:

$$B = \frac{2\pi N\mu^2 d_2}{3kTM_2}.$$

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 4.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, М.—Л., 1947.
2. K. Wolf, Zs. f. phys. Chem., (B), 2, 39, 1928.
3. C. Smyth a. H. Rogers, Journ. Amer. Chem., 52, 1824, 1930.
4. K. Wolf u. W. Herold, Zs. f. phys. Chem., Soc., (B), 27, 58, 1934.
5. C. Smyth a. H. Rogers, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2227, 1930.
6. C. Smyth a. H. Rogers, Journ. Amer. Chem. Soc., 50 1536, 1928.
7. C. Smith a. S. Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 1547, 1928.
8. A. van Arkel, I. Snock, Phys. Zs., 35, 187, 1934.

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

П. В. Зимаков и В. А. Соколова

Свойства окиси пропилена $H_2C - CH-CH_3$ (с мостиком O между H_2C и CH) в отличие от свойств окиси этилена, остаются недостаточно изученными. Известна ее температура кипения при 760 мм рт. ст., равная 35° С [1], плотность $d_4^{17} = 0{,}833$ [1], коэффициент преломления $n_D^{17} = 1{,}3681$ [1], значение молекулярной рефракции рассчитано в 15,67 [1]. Известно, что окись пропилена смешивается во всех отношениях со спиртом, эфиром и многими другими растворителями.

Ниже приводятся некоторые новые материалы по изучению свойств окиси пропилена. При этом использовался препарат окиси пропилена, приготовленный из заводского продукта путем химической очистки его и многократной ректификации. Температура кипения полученной таким образом окиси пропилена была 34,5—34,7° С.

Растворимость окиси пропилена в воде

Еще А. Эльтековым [2] было указано, что окись пропилена смешивается с водой не во всех отношениях и что для полного растворения ее требуется около трех объемов воды [2]. Нами установлено, что при комнатной температуре, окись пропилена смешивается с водой в соотношении 1 : 1,5 объема.

Плотность окиси пропилена

Плотность окиси пропилена определялась пикнометром в пределах температур от 0 до 20° С. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства окиси пропилена

Температура t° С	Плотность	Рефракция	Вязкость в сантипуазах
0	0,8598	—	0,410
4	—	1,3716	—
5	—	1,3712	—
10	0,8436	1,3700	0,362
15	0,8343	1,3678	0,344
20	0,8287	1,3667	0,327

Коэффициент термического расширения окиси пропилена рассчитан в 0,00213 на 1° С.

Рефракция окиси пропилена

Были найдены следующие значения коэффициента преломления окиси пропилена (для линии D) при различных температурах (табл. 1).

Вязкость окиси пропилена

Вязкость окиси пропилена была определена при помощи вискозиметра. Полученные при различных температурах значения вязкости приведены в табл. 1.

Образование кристаллогидрата окиси пропилена

Известно, что окись этилена в холодных водных растворах образует кристаллогидрат состава $C_2H_4O \cdot 6H_2O$ с температурой плавления 12° С [3]. Как показали наши опыты, окись пропилена с водой также образует кристаллогидрат. Образование его мы наблюдали в водных растворах окиси пропилена различного состава при охлаждении их до —5, —7° С.

Кристаллогидрат представляет собой белое, похожее на снег кристаллическое вещество с температурой плавления —3° С. Полученные кристаллы были отделены на охлажденном стеклянном фильтре и отжаты от избыточной воды. Содержание окиси пропилена в них было определено аналитически. Для этого кристаллы вносили в колбу с солянокислым насыщенным раствором хлористого кальция; раствор оставляли стоять в течение 30 мин., после чего избыток соляной кислоты оттитровывался 0,1 *N* раствором КОН. По расходу пошедшей на титрование щелочи, рассчитывалось содержание окиси пропилена в кристаллогидрате.

Результаты отдельных аналитических определений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав кристаллогидратов окиси пропилена

Навеска кристаллов в г	Содержание окиси пропилена в кристаллах в %	Рассчитанное количество молекул воды на 1 молекулу окиси пропилена	Среднее количество молекул воды на 1 молекулу окиси пропилена
1,9274	15,75	17,2	
0,8423	16,88	15,8	
1,6328	18,2	14,6	
1,4934	16,7	16,1	16,0
2,1376	17,2	15,5	
0,7468	15,6	17,4	

Результаты анализов показывают, что в кристаллогидрате содержится приблизительно 16,0 молекул воды на одну молекулу окиси пропилена, т. е. он имеет состав $C_3H_6O \cdot 16H_2O$.

Выводы

Вновь измерены плотность, рефракция, вязкость окиси пропилена; уточнены пределы ее смешиваемости с водой. Найдено, что окись пропилена, подобно окиси этилена, образует в водных растворах, при подходящих условиях, кристаллогидрат состава $C_3H_6O \cdot 16H_2O$ с температурой плавления —3° С.

Поступила
7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Moureu, M. Dodé, Bull. Soc. chim. France (5) 4, 289, 1937.
2. А. Эльтеков, ЖРФ-ХО, 14, 355, 1882.
3. O. Maass u. E. H. Boomer, Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 1709, 1922.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

III. ОБЩИЕ ИНТЕГРАЛЫ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

С. С. Васильев

Вычисление общих интегралов

Под начальной стадией цепной реакции следует подразумевать тот отрезок времени от начала процесса, когда можно пренебречь убылью концентраций компонентов субстрата, из которых образуются промежуточные активные частицы и конечные продукты реакции.

Представим себе также, что цепная реакция протекает внутри достаточно большого реакционного сосуда, так что градиент концентраций активных частиц мал, и поэтому диффузией их из реакционной зоны можно пренебречь. Тогда для некоторой области в этом реакционном сосуде, скорости первичной генерации активных частиц в которой будут u_{0i} ($i = 1, 2, \ldots, k$, где k — число сортов активных частиц), исходная система дифференциальных кинетических уравнений представится в таком виде:

$$\frac{dn_i}{dt} = u_{0i} + \sum_j a_{ij} n_j \quad (i, j = 1, 2, \ldots, k). \tag{1}$$

В этих уравнениях одна и та же концентрация обозначается либо n_i, либо n_j, причем в числе индексов i находится индекс j и в числе индексов j находится индекс i. Это означает «равноценность индексов» i, j, в силу которой и в других выражениях эти индексы могут обмениваться местами. Строка ($i, j = 1, 2, \ldots, k$) означает, что индексы i, j пробегают ряд значений от 1 до k; в дальнейшем для краткости написания формул мы эту строку выписывать каждый раз не будем, но будем предполагать, что значение ее сохраняется во всех тех случаях, когда не делается каких-либо специальных оговорок. Коэффициенты a_{ij} определяются той или иной кинетической схемой цепной реакции, знак $\sum_j$ означает суммирование по всем индексам j.

Система уравнений (1) является неоднородной. До сих пор все исследователи, рассматривавшие систему кинетических уравнений цепных реакций, всегда стремились ограничить свою задачу, так или иначе сводя ее к анализу однородной системы, которая получается из системы (1), если в ней положить

$$u_{0i} = 0. \tag{2}$$

Это равносильно тому, что начало отсчета времени развития цепной реакции приурочивается к моменту, когда отношения концентраций активных частиц делаются уже практически постоянными [см. ниже, соотношения (33)]. Однако игнорирование самых начальных моментов развития цепных реакций не обусловлено принципиальной невозмож-

ностью строгого интегрирования неоднородной системы (1), ибо общие приемы интегрирования неоднородных систем линейных дифференциальных уравнений известны. Но в соответствующих математических курсах и справочниках [1—3] не приводятся выражения общих интегралов системы (1) в такой форме, которая могла бы быть непосредственно использована для целей кинетического анализа цепных реакций. Поэтому в настоящем сообщении поставлена цель: вычислить общие интегралы системы (1) и представить найденные решения в возможно более удобной для кинетического анализа форме.

Интегрирование системы (1) наиболее просто можно произвести, если взять какой-либо конкретный случай, когда, например, число k активных частиц равно 2 или 3. Анализируя получающиеся решения для этих частных случаев, можно легко усмотреть форму решений и для общего случая, когда k — любое число. Изложение же хода интегрирования и написание конечных формул оказывается более кратким, если сразу выписать все требуемые соотношения в общем виде.

Согласно существующим правилам интегрирования неоднородной системы (1), прежде всего сопоставляют ей однородную систему, которая в краткой форме записывается так:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j a_{ij} n_j. \tag{3}$$

Частные решения этой системы представляются в такой форме:

$$n_i = \beta_i e^{\varphi t}. \tag{4}$$

Подставляя (4) в (3), получаем систему алгебраических уравнений:

$$\left.\begin{aligned} &(a_{11} - \varphi)\,\beta_1 + a_{12}\beta_2 + a_{13}\beta_3 + \ldots = 0, \\ &a_{21}\beta_1 + (a_{22} - \varphi)\,\beta_2 + a_{23}\beta_3 + \ldots = 0, \\ &a_{31}\beta_1 + a_{32}\beta_2 + (a_{33} - \varphi)\,\beta_3 + \ldots = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Детерминант этой системы обозначаем через A. Уравнения системы (5) являются совместными, если удовлетворяется условие

$$A = 0. \tag{6}$$

Раскрытие равенства (6) дает уравнение степени k, равной числу уравнений системы (3), т. е. числу активных частиц *. Корни этого уравнения будем обозначать через $\varphi^{(m)}$, причем $m = 1, 2, \ldots, k$. Опять-таки для краткости написания формул в дальнейшем мы не будем выписывать строку $(m = 1, 2, \ldots, k)$, предполагая, что соответствующие выражения справедливы для каждого значения m. Знак $\sum\limits_m$ будет означать суммирование по всем индексам m.

Подставляя какой-либо из корней $\varphi^{(m)}$ в систему (5), получаем

$$\left.\begin{aligned} &(a_{11} - \varphi^{(m)})\,\beta_1^{(m)} + a_{12}\beta_2^{(m)} + a_{13}\beta_3^{(m)} + \ldots = 0, \\ &a_{21}\beta_1^{(m)} + (a_{22} - \varphi^{(m)})\,\beta_2^{(m)} + a_{23}\beta_3^{(m)} + \ldots = 0, \\ &a_{31}\beta_1^{(m)} + a_{32}\beta_2^{(m)} + (a_{33} - \varphi^{(m)})\,\beta_3^{(m)} + \ldots = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

---

* В сообщении II [4] мы рассматривали случай цепной реакции, протекающей при условии $k = 3$. В этом случае детерминант A давал нам кубическое уравнение. Мы ограничивались использованием только одного наибольшего корня. Теперь же, решая задачу в общем виде, примем во внимание все корни уравнения (6).

Очевидно, что этой системе равенств будет отвечать детерминант $A^{(m)}$, который получится из детерминанта A, если в его выражении заменить φ на $\varphi^{(m)}$, т. е. положить

$$\left.\begin{array}{l}\varphi \to \varphi^{(m)},\\ A \to A^{(m)}.\end{array}\right\} \tag{8}$$

При этом, очевидно,

$$A^{(m)} = 0. \tag{9}$$

Детерминанты $A^{(m)}$ будем условно называть «основными детерминантами» системы (1). Миноры детерминанта $A^{(m)}$ будем обозначать через $A_{ij}^{(m)}$, где i будет означать номер строки, а j — номер столбца, в которых стоит соответствующий минору $A_{ij}^{(m)}$ член детерминанта $A^{(m)}$.

Разлагая детерминант $A^{(m)}$ по элементам первой, второй, ..., k-й строки и замечая, что по условию (9) этот детерминант равен нулю, найдем, что миноры, соответствующие в системе равенств (7) члену $\beta_j^{(m)}$, стоящему в разных строках, будут пропорциональны друг другу. Это позволяет выразить коэффициенты, показывающие отношение членов $\beta_j^{(m)}$ к какому-либо одному из них, например $\beta_1^{(m)}$, следующим образом

$$\gamma_{j1}^{(m)} = \frac{\beta_j^{(m)}}{\beta_1^{(m)}} = \frac{A_{ij}^{(m)}}{A_{i1}^{(m)}} \quad (i = 1 \text{ или } 2, \text{ или} \ldots k). \tag{10}$$

Введение отношений $\gamma_{j1}^{(m)}$ упрощает написание формул общих интегралов.

При этом обратим внимание на следующие свойства этих коэффициентов. Очевидно, что

$$\gamma_{11}^{(m)} \equiv 1. \tag{11}$$

Далее, так как среди индексов j имеется индекс i и в детерминанте $A^{(m)}$ корень $\varphi^{(m)}$ имеет множителем член $\beta_i^{(m)}$, то равенство нулю детерминанта $A^{(m)}$ приводит к выражению:

$$\sum_j a_{ij}\gamma_{j1}^{(m)} = \gamma_{i1}^{(m)}\varphi^{(m)}, \tag{12}$$

которое понадобится нам ниже.

Наряду с «основным» детерминантом $A^{(m)}$ введем «вспомогательный» детерминант Γ, который образуем из коэффициентов $\gamma_{j1}^{(m)}$ следующим образом:

$$\Gamma = \begin{vmatrix} \gamma_{11}^{(1)} & \gamma_{11}^{(2)} & \ldots & \gamma_{11}^{(k)} \\ \gamma_{21}^{(1)} & \gamma_{21}^{(2)} & \ldots & \gamma_{21}^{(k)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \gamma_{k1}^{(1)} & \gamma_{k1}^{(2)} & \ldots & \gamma_{k1}^{(k)} \end{vmatrix} = |\gamma_{j1}^{(m)}|. \tag{13}$$

Заметим, что номера строк этого детерминанта совпадают с номерами частиц j, i, а номера столбцов — с номерами корней m. Поэтому минор, соответствующий числу, стоящему в строке j, i и в столбце m, будем обозначать Γ_{jm} или Γ_{im}. Для дальнейшего существенно следующее свойство детерминанта Γ, которое запишем так:

$$\sum_m \gamma_{i1}^{(m)}\Gamma_{jm} = \begin{cases}\Gamma, & \text{если } j = i,\\ 0, & \text{если } j \neq i.\end{cases} \tag{14}$$

Теперь перейдем к непосредственному вычислению общих интегралов системы (1). Общие интегралы однородной системы дифференциальных уравнений (3) записываются в таком виде:

$$n_i = \sum_m C^{(m)} \beta_i^{(m)} e^{\varphi^{(m)} t}, \tag{15}$$

где $C^{(m)}$ — постоянные. Для неоднородной системы величины $C^{(m)}$ будут уже зависеть от времени. Для определения их значения подставляем последовательно значения n_i, определяемые равенствами (15), в неоднородную систему (1) и, считая $C^{(m)}$ зависящими от времени, выполняем все действия. При этом в получающихся выражениях будут встречаться соотношения (5), что сокращает ряд членов. В результате получаем систему уравнений:

$$\sum_m \beta_i^{(m)} e^{\varphi^{(m)} t} \frac{dC^{(m)}}{dt} = u_{0i}. \tag{16}$$

Из этой системы не трудно определить значения $\frac{dC^{(m)}}{dt}$ и затем путем простого интегрирования найти значения $C^{(m)}$. При этом у нас появятся в качестве постоянных начальные значения величин $C^{(m)}$, которые обозначим через $C_0^{(m)}$. Значение этих постоянных определим из начальных условий, согласно которым перед началом процесса, когда

$$t = 0; \quad u_{0i} = 0, \tag{17}$$

концентрации активных частиц соответственно равны

$$n_i = n_{0i}. \tag{18}$$

Подставляя в (15) значения n_i из (18) и принимая во внимание (17), получим систему равенств:

$$\sum_m \beta_i^{(m)} C_0^{(m)} = n_{0i}. \tag{19}$$

Из уравнений (19) не трудно вычислить $C_0^{(m)}$ и, приняв во внимание (10), выразить $C_0^{(m)}$ через n_{0i}, $\gamma_i^{(m)}$. Выполняя все перечисленные действия для какого-либо конкретного случая, когда, например, $k = 2, 3$, получаем выражение общих интегралов. Анализируя структуру полученных решений, находим выражение общих интегралов для любого числа активных частиц. При этом заметим, что в выражениях общих интегралов встречаются функции, которые для краткости обозначим так:

$$F^{(m)} = \frac{e^{\varphi^{(m)} t} - 1}{\varphi^{(m)}}; \tag{20}$$

$$f^{(m)} = e^{\varphi^{(m)} t}. \tag{21}$$

Также в эти выражения входят постоянные, которые имеют следующий смысл:

$$H^{(m)} = \sum_j \frac{u_{0j} \Gamma_{jm}}{\Gamma}; \tag{22}$$

$$h^{(m)} = \sum \frac{n_{0j} \Gamma_{jm}}{\Gamma}. \tag{23}$$

Тогда окончательно выражение общих интегралов примет вид:

$$n_i = \sum_m \gamma_{i1}^{(m)} \left(H^{(m)} F^{(m)} + h^{(m)} f^{(m)}\right). \quad (24)$$

Приведем доказательство правильности полученных решений. Для этого подставим n_i в левую часть уравнений системы и произведем дифференцирование по времени. Приняв во внимание (20), (21), получим

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_m \gamma_{i1}^{(m)} \left(H^{(m)} + \varphi^{(m)} h^{(m)}\right) f^{(m)}. \quad (25)$$

Заменив в (24) индекс i на j, подставим значения, определяемые равенствами (24), в правую часть уравнений системы (1). Произведя перегруппировку членов, получим

$$\frac{dn_i}{dt} = u_{0i} + \sum_m \left(H^{(m)} F^{(m)} + h^{(m)} f^{(m)}\right) \sum_j a_{ij} \gamma_{j1}^{(m)}. \quad (26)$$

Приняв во внимание равенство (12) и определения (20), (21), получим

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_m \gamma_{i1}^{(m)} \left(H^{(m)} + \varphi^{(m)} h^{(m)}\right) f^{(m)} + u_{0i} - \sum_m H^{(m)} \gamma_{i1}^{(m)}. \quad (27)$$

Теперь, приняв во внимание равенства (22) и (14), найдем

$$\sum_m H^{(m)} \gamma_{i1}^{(m)} = \sum_m \gamma_{i1}^{(m)} \sum_j \frac{u_{0j} \Gamma_{jm}}{\Gamma} = \sum_j u_{0j} \frac{\sum \gamma_{i1}^{(m)} \Gamma_{jm}}{\Gamma} = u_{0i}. \quad (28)$$

Подстановка (28) в равенство (27) делает последнее тождественным (25), что и требовалось доказать.

Некоторые частные случаи общих решений

Рассмотрим теперь некоторые частные случаи найденных выражений общих интегралов (24). Прежде всего допустим, что мы рассматриваем самый начальный момент. Приняв во внимание равенства (14), (20), (21), (22) и (23), получим из (24)

$$\varphi^{(m)} t \ll 1; \quad n_i = n_{0i} + u_{0i} t, \quad (29)$$

т. е. в самый начальный момент нарастание активных частиц идет только в силу их искусственной или спонтанной генерации. В сообщении II [4] мы рассматривали цепную реакцию, протекающую при участии трех сортов активных частиц, причем полагали

$$\left.\begin{aligned} n_{01} = n_{02} = n_{03} = u_{02} = u_{03} = 0; \\ u_{01} = u_0 \neq 0. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Тогда из (29) получаем

$$n_1 \to u_0 t; \quad n_2 = n_3 \to 0, \quad (31)$$

т. е. в этом случае, в первую очередь, нарастает концентрация активных частиц первого сорта, концентрации же частиц второго и третьего сорта еще близки к нулю. Далее, для случая трех частиц коэффициенты $\gamma_{j1}^{(m)}$, вычисленные по формулам (10), (7), оказываются равными

$$\left.\begin{aligned} &\gamma_{11}^{(m)} \equiv 1, \\ &\gamma_{21}^{(m)} = \frac{a_{23} a_{31} - a_{21} (a_{33} - \varphi^{(m)})}{(a_{22} - \varphi^{(m)})(a_{33} - \varphi^{(m)}) - a_{23} a_{32}}, \\ &\gamma_{31}^{(m)} = \frac{a_{21} a_{32} - a_{31} (a_{22} - \varphi^{(m)})}{(a_{22} - \varphi^{(m)})(a_{33} - \varphi^{(m)}) - a_{23} a_{32}}. \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Пусть при соблюдении условия (30) из трех корней $\varphi^{(m)}$ корень $\varphi^{(1)}$ имеет положительные значения, а корни $\varphi^{(2)}$, $\varphi^{(3)}$ — значения отрицательные. Тогда на основании (20), (22) найдем, что для достаточно большего времени интегралы (24) примут вид:

$$n_1 = \frac{u_{01}}{\varphi^{(1)}} \frac{\Gamma_{11}}{\Gamma} e^{\varphi^{(1)} t}, \quad n_2 = \gamma_{21}^{(1)} n_1, \quad n_3 = \gamma_{31}^{(1)} n_1. \tag{33}$$

Приняв во внимание (30), (32), найдем, что система соотношений (33) будет тождественна уравнениям (30), (31), (32) сообщения II [4], если в последних положить $\varphi = \varphi^{(1)}$; $\Lambda_{j1} = \gamma_{j1}^{(1)}$ и вместо u_0 значение * $u_0' = u_{01} \frac{\Gamma_{11}}{\Gamma} = u_0 C$. Сопоставление (31) и (33) показывает, что в интервале времени от начала реакции до момента, когда достигается условие (33), отношения концентраций активных частиц резко меняется. Лишь после достижения (33) эти отношения оказываются постоянными.

Особого внимания заслуживает случай, когда один из корней $\varphi^{(m)}$ оказывается равными нулю. Непосредственная подстановка $\varphi^{(m)} = 0$ в функцию $F^{(m)}$, определенную равенством (21), дает неопределенность. Раскрывая эту неопределенность, найдем, что функции $F^{(m)}$, $f^{(m)}$ определяются так:

$$F^{(m)} = t; \quad f^{(m)} = 1. \tag{34}$$

В этом случае рост активных частиц будет ограничиваться процессами рекомбинации в объеме **.

Кинетические кривые для начальных стадий цепных реакций

Применим полученные общие соотношения к какому-либо конкретному случаю и выясним некоторые типичные особенности кинетических кривых для самых начальных промежутков времени развития цепного процесса.

В качестве примера возьмем цепную реакцию окисления метана, которую мы рассматривали в сообщении II и которая протекает при участии трех сортов активных частиц: CH_2, CHOH, O, концентрации которых были обозначены через n_1, n_2, n_3.

Рассмотрим случай, когда имеет место условие (30), и, кроме того,

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= -k_{I}, & a_{12} &= 0, & a_{13} &= k_{III} \\ a_{21} &= k_{I}, & a_{22} &= -k_{II}, & a_{23} &= 0, \\ a_{31} &= k_{I}; & a_{32} &= k_{II}, & a_{33} &= -k_{III}, \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

где k_{I} — условная мономолекулярная константа реагирования частиц CH_2, k_{II} — соответствующая константа реагирования частиц HCOH и k_{III} — константа реагирования частиц O.

---

* В сообщении II [4] мы интегрировали выражение (21): $\frac{dn_1}{dt} = u_0 + \varphi_1 n_1$, здесь φ_1 было величиной переменной и лишь с некоторого момента делалось постоянным и равным $\varphi_1 = \varphi$, что и отмечалось равенством (25) сообщения II [4]. Этот момент отвечал условию, когда $\varphi_1 n_1 \gg u_0$. Тогда строгое интегрирование должно дать $n_1 = \frac{u_0}{\varphi} C e^{\varphi t}$. В пределах рассуждений сообщения II значение постоянной C не могло быть вычислено. Теперь мы видим, что $C = \frac{\Gamma_{11}}{\Gamma}$. Сопоставление (22) и (28) сообщения II показывает, что равенство $\varphi_1 = \varphi$ достигается тогда, когда отношение концентраций активных частиц λ_{j1} делается постоянным и равным $\gamma_{j1}^{(1)}$.

** См. обсуждение уравнения (65) в сообщении I [4].

Раскрывая детерминант (6), мы пришли к кубическому уравнению (см. [4] II уравнение (44)):

$$\frac{\varphi^3}{k_{I}k_{II}k_{III}} + \frac{k_{I} + k_{II} + k_{III}}{k_{I}k_{II}k_{III}}\varphi^2 + \frac{k_{I}k_{II} + k_{II}k_{III}}{k_{I}k_{II}k_{III}}\varphi = 1. \tag{36}$$

Для примера положим

$$k_{I} = 100\,k; \quad k_{II} = k; \quad k_{III} = 20\,k. \tag{37}$$

Полагая $\frac{\varphi}{k} = x$, из (36), (37) получим уравнение:

$$x^3 + 121\,x^2 + 120\,x - 2000 = 0. \tag{38}$$

Решая приближенно это уравнение, найдем следующие данные:

$$\varphi^{(1)} = 3{,}555\,k; \quad \varphi^{(2)} = -4{,}695\,k; \quad \varphi^{(3)} = -119\,k;$$

$$\gamma_{21}^{(1)} = 21{,}95; \quad \gamma_{21}^{(2)} = -27{,}06; \quad \gamma_{21}^{(3)} = -0{,}847;$$

$$\gamma_{31}^{(1)} = 5{,}17; \quad \gamma_{31}^{(2)} = 4{,}676; \quad \gamma_{31}^{(3)} = -1{,}00;$$

$$\frac{\Gamma_{11}}{\Gamma} = 0{,}105; \quad \frac{\Gamma_{12}}{\Gamma} = 0{,}059; \quad \frac{\Gamma_{13}}{\Gamma} = 0{,}836;$$

$$\frac{\varphi^{(2)}}{\varphi^{(1)}} = -1{,}32; \quad \frac{\varphi^{(3)}}{\varphi^{(1)}} = -33{,}5.$$

Используя эти результаты, приведем уравнения (24) к следующим выражениям:

$$n_1 = \frac{u_{01}}{100\varphi^{(1)}}\left(10{,}5\alpha^{(1)} + 4{,}5\alpha^{(2)} + 2{,}5\alpha^{(3)}\right); \tag{39}$$

$$n_2 = \frac{u_{01}}{100\varphi^{(1)}}\left(230{,}0\alpha^{(1)} - 125{,}0\alpha^{(2)} - 2{,}1\alpha^{(3)}\right); \tag{40}$$

$$n_3 = \frac{u_{01}}{100\varphi^{(1)}}\left(54{,}6\alpha^{(1)} + 21{,}0\alpha^{(2)} - 2{,}5\alpha^{(3)}\right), \tag{41}$$

где положено

$$\alpha^{(1)} = e^{\theta} - 1; \quad \alpha^{(2)} = 1 - e^{-1{,}32\theta}; \quad \alpha^{(3)} = 1 - e^{-33{,}5\theta}; \tag{42}$$

$$\theta = \varphi^{(1)}t = \frac{t}{\tau_{\varphi}}, \tag{43}$$

причем под

$$\tau_{\varphi} = \frac{1}{\varphi^{(1)}} = \frac{1}{\varphi} \tag{44}$$

условно подразумевается время «периода индукций».

Результаты расчета концентраций n_1, n_2, n_3 по формулам (39) — (43) изображены графически на рис. 1, 2. На этих рисунках на ординатах отложены единицы $\frac{u_{01}}{\varphi^{(1)}}$, на абциссах — условное время θ.

Рис. 2 иллюстрирует ход кинетических кривых для различных сортов активных частиц в самое начальное время, когда $\theta \leqslant 1$.

Обращает на себя внимание то, что для $\theta > 1$ концетрация n_1 оказывается примерно в 20 раз меньше концентрации n_2. Это соответствует принятым условиям (37), допускающим, что скорость реагирования частиц первого сорта во много раз превышает скорость реагирования частиц второго и третьего сортов.

Как видно, если не знать общих интегралов системы дифференциальных кинетических уравнений (1) и рассматривать опытные кривые типа кривых рис. 1 и 2, можно придти к совершенно неверному представлению о маханизме реакции. Например, рассматривая кривую A рис. 1, 2, можно подумать, что кривая эта для $\theta \to 0$ имеет тенденцию пересечь ось ординат. Такое допущение может привести к неверному заключению о наличии уже перед началом цепной реакции заметного количества «затравки» реакции, чего в рассматриваемом случае нет. Ход кривой B в самые начальные промежутки времени также может привести к заключению

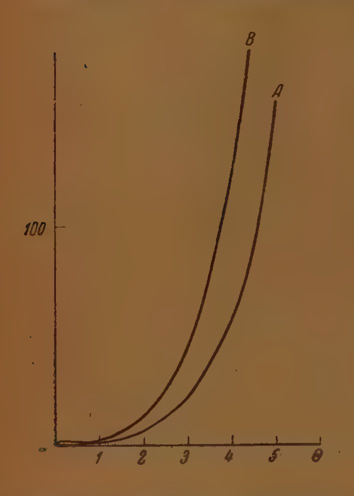


Рис. 1. Кинетические кривые для двух сортов активных частиц. A—концентрация 10 n_1, B — концентрация n_2

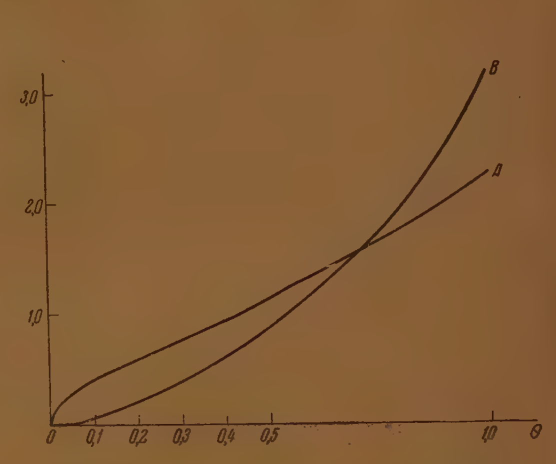


Рис. 2. Начальные стадии цепной реакции. A — концентрация 10 n_1, B — концентрация n_2

о влиянии здесь каких-то нелинейных факторов, придающих реакции аномальное замедление и затем ускорение, чего опять-таки нет на самом деле.

Наконец, следует отметить, что могут быть особо интересные случаи, когда некоторые из корней характеристического уравнения оказываются мнимыми. Например, если для случая, описываемого уравнением (36), являющегося частным видом уравнения (6), положить $k_{\text{I}} = k_{\text{II}} = k_{\text{III}} = k$, получим уравнение $x^3 + 3x^2 + 2x - 1 = 0$. Дискриминант этого уравнения $D = {}^5/_{36} > 0$. Отсюда следует, что из трех корней один корень положительный, а два мнимых. В функциях же F и f корни входят в показатель «e-функции». Мнимость такого показателя, как известно, указывает на колебательный характер процесса.

Это означает, что возможны случаи нарастания концентрации активных частиц, сопровождающиеся колебаниями этой концентрации. В связи с этим отметим, что Ф. М. Шемякин в одной из своих работ, посвященных теории периодических химических процессов, в 1935 г. объяснил периодичность образования осадков при диффузии одного вещества внутрь другого при стационарной скорости химической реакции тем, что характеристическое уравнение системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс диффузии в данном случае имеет мнимые корни [5].

Теперь мы видим, что периодичность может распространяться и на развитие химических процессов, сопровождающихся ростом концентраций активных частиц.

Выводы

1. Вычислены общие интегралы неоднородной системы дифференциальных кинетических уравнений для начальной стадии развития цепной реакции, когда можно еще пренебречь убылью исходного субстрата. Выражениям этих интегралов придана простая форма.

2. Показано, что ранее найденные соотношения (сообщение II) могут рассматриваться как частный случай полученных в настоящем сообщении общих решений.

3. Рассмотрен для примера один из возможных случаев течения цепных реакций, для которого проведен полный расчет общих интегралов и по найденным решениям построены соответствующие кинетические кривые.

4. Рассмотрение полученных кривых обнаруживает интересные особенности развития цепных реакций для самых начальных промежутков времени, которые обуславливаются влиянием различных функциональных членов, входящих в выражение общих интегралов.

5. Отмечена возможность такого протекания цепного процесса, когда нарастание концентраций активных частиц во времени может сопровождаться колебаниями этой концентрации.

Технологический институт
легкой промышленности им. Л. М. Кагановича
Москва

Поступила
15.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Степанов, Курс дифференциальных уравнений, ГОНТИ НКТП СССР, 1938, стр. 267—270.
2. В. П. Смирнов, Курс высшей математики, т. III, ГТТИ, 1933.
3. Э. Камке, Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, ИИЛ, 1951.
4. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 26, 1024, 1198, 1952; 27, 312, 1953.
5. Ф. М. Шемякин, Acta phys.-chim. URSS, 2, 171, 1935.

ТАБЛИЦЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦЕПНЫХ И СЛОИСТЫХ СТРУКТУР

Н. А. Чернoплеков

В нашей предыдущей работе [1] были опубликованы таблицы функций теплоемкости гетеродинамических (цепных и слоистых) структур, рассчитанные на основе квантовой теории теплоемкости, развитой В. В. Тарасовым. Таблицы других термодинамических функций гетеродинамических структур до последнего времени опубликованы не были. Настоящая работа ставит перед собой задачу восполнить этот пробел.

Как показал В. В. Тарасов в [2] и [3], функция колебательной внутренней энергии твердых тел, в основе строения которых лежат цепи или слои, для случая невзаимодействия между цепями или слоями выражается:

$$U_1 = 3R\frac{T^2}{\Theta_1}\int\limits_0^{\Theta_1/T}\frac{xdx}{e^x-1} \tag{1}$$

— для тел цепочечного строения и

$$U_2 = 6R\frac{T^3}{\Theta_2^2}\int\limits_0^{\Theta_2/T}\frac{x^2dx}{e^x-1} \tag{2}$$

— для тел слоистого строения, где $\Theta_1 = \frac{h\nu_{1\,\text{макс}}}{k}$ — характеристическая температура цепи как линейного континуума и $\Theta_2 = \frac{h\nu_{2\,\text{макс}}}{k}$ — характеристическая температура слоя как двумерного континуума и $x = \frac{h\nu}{kT}$.

В работе [4] В. В. Тарасовым дана полная теория теплоемкости гетеродинамических структур, учитывающая взаимодействие между цепями или слоями. Согласно этой теории, функция колебательной внутренней энергии цепных и слоистых структур выражается соответственно:

$$U_{13} = U_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - \frac{\Theta_3}{\Theta_1}\left[U_1\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - U_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right)\right]; \tag{3}$$

$$U_{23} = U_2\left(\frac{\Theta_2}{T}\right) - \left(\frac{\Theta_3}{\Theta_2}\right)^2\left[U_2\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - U_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right)\right], \tag{4}$$

где U_1 — символ функции колебательной внутренней энергии (1) по В. В. Тарасову, U_3 — то же по Дебаю и, соответственно, U_2 — символ функции (2) по В. В. Тарасову и U_3 — символ функции по Дебаю.

Как видно из (3) и (4), температурная зависимость колебательных функций внутренней энергии определяется уже через две характеристические температуры: Θ_1 и Θ_3 для тел цепочечного строения, где Θ_3 — характеристическая температура трехмерного континуума, состоящего из цепей; а Θ_2 и Θ_3 для тел слоистого строения, где Θ_3 — характеристическая температура трехмерного континуума, состоящего из слоев.

Таблица 1

Значение колебательной функции внутренней энергии $\frac{U_{13}-U_{13}^{\circ}}{T}$;

T — температура; Θ_1 — характеристическая температура цепи как линейного континуума; Θ_3 — характеристическая температура трехмерного континуума, состоящего из цепей

Θ_1/T	T/Θ_1	Θ_3/Θ_1 0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0	∞	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958
0,01	100	5,942	5,942	5,942	5,942	5,941	5,941	5,940	5,940	5,939	5,937	5,935
0,1	10	5,810	5,809	5,807	5,804	5,800	5,793	5,786	5,775	5,766	5,756	5,736
0,2	5	5,661	5,659	5,655	5,649	5,639	5,626	5,610	5,591	5,573	5,558	5,523
0,4	2,5	5,378	5,375	5,367	5,354	5,334	5,308	5,282	5,245	5,206	5,162	5,113
0,6	1,667	5,117	5,112	5,100	5,078	5,053	5,017	4,973	4,921	4,865	4,797	4,724
0,8	1,25	4,868	4,862	4,846	4,818	4,782	4,736	4,679	4,612	4,536	4,449	4,360
1,0	1,0	4,632	4,624	4,604	4,570	4,525	4,464	4,395	4,312	4,224	4,115	4,019
1,1	0,9091	4,522	4,514	4,492	4,455	4,406	4,345	4,262	4,179	4,082	3,956	3,856
1,2	0,8333	4,404	4,395	4,371	4,331	4,278	4,212	4,125	4,036	3,932	3,805	3,697
1,3	0,7692	4,298	4,289	4,261	4,220	4,160	4,086	3,998	3,903	3,788	3,665	3,547
1,4	0,7143	4,191	4,181	4,151	4,107	4,043	3,966	3,876	3,771	3,650	3,521	3,401
1,5	0,6667	4,089	4,077	4,047	4,000	3,931	3,849	3,749	3,637	3,523	3,389	3,261
1,6	0,6250	3,984	3,972	3,940	3,888	3,818	3,729	3,630	3,513	3,395	3,255	3,124
1,7	0,5882	3,891	3,878	3,845	3,789	3,715	3,624	3,514	3,397	3,269	3,125	2,993
1,8	0,5556	3,798	3,785	3,749	3,690	3,612	3,518	3,405	3,286	3,150	3,010	2,865
1,9	0,5263	3,706	3,693	3,655	3,593	3,510	3,411	3,295	3,172	3,034	2,887	2,741
2,0	0,5000	3,617	3,603	3,563	3,498	3,413	3,310	3,192	3,063	2,928	2,776	2,628
2,1	0,4762	3,533	3,515	3,477	3,410	3,317	3,214	3,093	2,961	2,816	2,667	2,515
2,2	0,4545	3,448	3,432	3,389	3,318	3,225	3,118	2,995	2,860	2,708	2,557	2,408
2,3	0,4348	3,368	3,352	3,307	3,233	3,141	3,027	2,902	2,767	2,608	2,458	2,306
2,4	0,4167	3,290	3,274	3,226	3,150	3,054	2,937	2,810	2,674	2,514	2,358	2,205
2,5	0,4000	3,210	3,193	3,144	3,065	2,965	2,847	2,713	2,583	2,419	2,256	2,109
2,6	0,3846	3,140	3,122	3,071	2,990	2,886	2,778	2,630	2,492	2,326	2,177	2,018
2,7	0,3704	3,062	3,044	2,991	2,908	2,806	2,680	2,550	2,404	2,242	2,088	1,930
2,8	0,3571	2,999	2,980	2,925	2,840	2,729	2,604	2,465	2,316	2,158	2,000	1,846
2,9	0,3448	2,936	2,916	2,860	2,771	2,659	2,525	2,385	2,231	2,073	1,926	1,765
3,0	0,3333	2,860	2,839	2,781	2,688	2,576	2,445	2,300	2,147	1,992	1,840	1,688
3,1	0,3226	2,802	2,781	2,720	2,627	2,506	2,380	2,226	2,074	1,920	1,761	1,614
3,2	0,3125	2,735	2,713	2,651	2,566	2,437	2,305	2,152	2,005	1,843	1,688	1,543
3,3	0,3030	2,677	2,655	2,590	2,499	2,373	2,237	2,080	1,930	1,778	1,618	1,476
3,4	0,2941	2,619	2,597	2,529	2,432	2,309	2,170	2,018	1,860	1,708	1,553	1,412
3,5	0,2857	2,565	2,542	2,473	2,372	2,247	2,108	1,955	1,799	1,643	1,491	1,350
3,6	0,2778	2,509	2,485	2,415	2,312	2,186	2,043	1,892	1,738	1,580	1,429	1,293
3,7	0,2703	2,459	2,434	2,363	2,254	2,132	1,985	1,832	1,669	1,519	1,372	1,237
3,8	0,2632	2,409	2,383	2,311	2,197	2,075	1,927	1,772	1,613	1,458	1,315	1,183
3,9	0,2564	2,363	2,337	2,263	2,151	2,023	1,875	1,716	1,561	1,410	1,269	1,132
4,0	0,2500	2,313	2,286	2,211	2,100	1,969	1,818	1,661	1,505	1,355	1,218	1,082
4,1	0,2439	2,267	2,240	2,163	2,052	1,916	1,765	1,608	1,454	1,307	1,168	1,037
4,2	0,2381	2,225	2,197	2,119	2,006	1,870	1,716	1,559	1,402	1,257	1,122	0,993
4,3	0,2326	2,183	2,154	2,075	1,961	1,821	1,668	1,511	1,352	1,211	1,078	0,952
4,4	0,2273	2,140	2,110	2,029	1,915	1,774	1,620	1,462	1,301	1,164	1,033	0,912
4,5	0,2222	2,097	2,067	1,985	1,870	1,726	1,572	1,415	1,258	1,119	0,990	0,873
4,6	0,2174	2,061	2,030	1,946	1,824	1,681	1,530	1,374	1,221	1,081	0,954	0,836
4,7	0,2128	2,026	1,995	1,909	1,786	1,639	1,485	1,327	1,180	1,044	0,919	0,800
4,8	0,2083	1,983	1,951	1,864	1,740	1,597	1,440	1,281	1,136	0,999	0,874	0,765
4,9	0,2041	1,950	1,917	1,829	1,704	1,556	1,400	1,247	1,101	0,963	0,846	0,732
5,0	0,2000	1,912	1,878	1,789	1,663	1,516	1,361	1,208	1,061	0,927	0,810	0,701
5,1	0,1961	1,878	1,843	1,753	1,626	1,478	1,317	1,169	1,023	0,896	0,778	0,671
5,2	0,1923	1,845	1,810	1,718	1,590	1,439	1,282	1,131	0,989	0,865	0,751	0,644
5,3	0,1887	1,814	1,779	1,690	1,556	1,404	1,250	1,097	0,960	0,835	0,722	0,619
5,4	0,1852	1,785	1,747	1,652	1,522	1,369	1,216	1,063	0,925	0,805	0,694	0,594
5,5	0,1818	1,759	1,723	1,626	1,494	1,337	1,187	1,036	0,899	0,777	0,674	0,571
5,6	0,1786	1,735	1,698	1,600	1,467	1,305	1,158	1,009	0,870	0,755	0,645	0,548
5,7	0,1754	1,695	1,658	1,558	1,426	1,259	1,114	0,970	0,839	0,727	0,615	0,526
5,8	0,1724	1,678	1,640	1,538	1,402	1,232	1,092	0,947	0,817	0,702	0,597	0,504
5,9	0,1695	1,652	1,613	1,511	1,374	1,212	1,066	0,923	0,791	0,677	0,577	0,482

Таблица 1 (продолжение)

$\frac{\theta_1}{T}$	$\frac{T}{\theta_1}$	θ_3/θ_1 0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
6,0	0,1667	1,628	1,588	1,486	1,345	1,185	1,035	0,898	0,766	0,654	0,555	0,462
6,1	0,1639	1,599	1,559	1,456	1,317	1,155	1,005	0,863	0,739	0,630	0,533	0,444
6,2	0,1613	1,567	1,526	1,425	1,282	1,127	0,972	0,835	0,711	0,603	0,508	0,426
6,3	0,1587	1,550	1,509	1,403	1,260	1,107	0,954	0,818	0,692	0,588	0,490	0,409
6,4	0,1562	1,526	1,484	1,377	1,234	1,075	0,927	0,792	0,668	0,562	0,468	0,393
6,5	0,1538	1,497	1,455	1,349	1,205	1,048	0,898	0,762	0,644	0,538	0,450	0,379
6,6	0,1515	1,481	1,438	1,329	1,185	1,029	0,880	0,743	0,623	0,525	0,437	0,365
6,7	0,1493	1,460	1,417	1,297	1,162	1,005	0,858	0,722	0,605	0,506	0,415	0,352
6,8	0,1471	1,438	1,394	1,283	1,139	0,982	0,834	0,700	0,585	0,485	0,403	0,339
6,9	0,1449	1,417	1,373	1,260	1,116	0,960	0,811	0,679	0,563	0,468	0,386	0,326
7,0	0,1429	1,398	1,354	1,240	1,092	0,936	0,790	0,659	0,545	0,449	0,371	0,313
8,0	0,1250	1,2223	1,1713	1,0501	0,8965	0,7451	0,6080	0,4915	0,3914	0,3169	0,2628	0,2195
9,0	0,1111	1,0908	1,0344	0,9040	0,7519	0,6040	0,4788	0,3704	0,2931	0,2378	0,1913	0,1639
10,0	0,1000	0,9819	0,9204	0,7839	0,6300	0,4895	0,3764	0,2823	0,2224	0,1797	0,1437	0,1149
12	0,0833	0,8172	0,7463	0,6000	0,4521	0,3300	0,2342	0,1788	0,1347	0,1052	0,0837	0,0671
14	0,0714	0,7005	0,6213	0,4697	0,3309	0,2257	0,1550	0,1191	0,0865	0,0685	0,0543	0,0420
16	0,0625	0,6130	0,5269	0,3745	0,2476	0,1598	0,1116	0,0802	0,0600	0,0450	0,0350	0,0283
18	0,0556	0,5445	0,4511	0,3011	0,1878	0,1185	0,0810	0,0561	0,0426	0,0345	0,0270	0,0199
20	0,0500	0,4905	0,3915	0,2443	0,1407	0,0894	0,0570	0,0404	0,0295	0,0227	0,0184	0,0145
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

В этих уравнениях ярче проявляется и физический смысл величины Θ_n $(n = 1, 2, 3)$ как характеристики относительной упругости связей в теле гетеродинамической структуры.

В работах В. В. Тарасова не опубликованы уравнения для функции колебательной свободной энергии * гетеродинамических структур. Можно показать, что они имеют следующий вид: так как

$$F_1 = -kT \ln Q_1,$$

где Q_1 — колебательная сумма состояния тела цепочечного строения, и

$$\ln Q_1 = \int\limits_0^{\nu_{1\,\text{макс}}} \ln \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}\, dS_1,$$

где $dS_1 = \frac{3N}{\nu_{1\,\text{макс}}} d\nu$ есть функция распределения частот в линейном континууме, то производя соответствующие математические преобразования и обозначая $x = \frac{h\nu}{kT}$ и $\Theta_1 = \frac{h\nu_{1\,\text{макс}}}{k}$, получим:

$$-(F_1 - F_1^0) = -3R\frac{T^2}{\Theta_1}\int\limits_0^{\Theta_1/T} \ln(1 - e^{-x})\, dx. \quad (5)$$

* Под свободной энергией здесь понимается $F = U - TS$.

Таблица 2

Значения функции колебательной внутренней энергии $\frac{U_{23} - \overset{\circ}{U}_{23}}{T}$;

***T* — температура, θ_2 — характеристическая температура слоя как двумерного континуума, θ_3 — характеристическая температура трехмерного континуума, состоящего из слоев**

$\frac{\theta_3}{T}$	$\frac{T}{\theta_2}$	θ_3/θ_2: 0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0,0	∞	5,958			5,958	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958	5,958
0,01	100	5,938			5,938	5,938	5,938	5,938	5,936	5,937	5,935	5,935
0,1	10	5,763			5,763	5,762	5,759	5,757	5,751	5,747	5,742	5,736
0,2	5	5,573			5,572	5,570	5,566	5,561	5,554	5,544	5,537	5,523
0,4	2,5	5,197		5,197	5,193	5,191	5,185	5,179	5,165	5,151	5,132	5,113
0,6	1,667	4,847		4,846	4,843	4,839	4,829	4,820	4,808	4,783	4,757	4,724
0,8	1,250	4,523		4,522	4,519	4,512	4,502	4,488	4,462	4,440	4,405	4,360
1,0	1,000	4,210		4,209	4,205	4,198	4,185	4,165	4,141	4,105	4,065	4,019
1,1	0,9091	4,064		4,062	4,058	4,052	4,036	4,017	3,987	3,952	3,904	3,856
1,2	0,8333	3,922		3,920	3,916	3,906	3,891	3,872	3,848	3,804	3,747	3,697
1,3	0,7692	3,787		3,785	3,781	3,770	3,755	3,732	3,702	3,661	3,502	3,547
1,4	0,7143	3,657		3,655	3,650	3,639	3,622	3,597	3,557	3,523	3,462	3,401
1,5	0,6667	3,524		3,522	3,514	3,505	3,486	3,461	3,430	3,378	3,326	3,261
1,6	0,6250	3,401		3,399	3,393	3,381	3,360	3,335	3,298	3,245	3,191	3,124
1,7	0,5882	3,283		3,280	3,274	3,261	3,241	3,213	3,173	3,123	3,063	2,993
1,8	0,5556	3,162		3,159	3,153	3,140	3,117	3,086	3,044	2,998	2,936	2,865
1,9	0,5263	3,047		3,044	3,037	3,023	3,001	2,970	2,924	2,877	2,818	2,741
2,0	0,5000	2,940		2,937	2,929	2,914	2,892	2,859	2,812	2,763	2,700	2,628
2,1	0,4762	2,834		2,831	2,823	2,807	2,784	2,750	2,704	2,650	2,589	2,515
2,2	0,4545	2,733		2,729	2,721	2,705	2,677	2,645	2,601	2,548	2,486	2,408
2,3	0,4348	2,632		2,628	2,620	2,604	2,575	2,541	2,500	2,442	2,379	2,306
2,4	0,4167	2,542		2,538	2,530	2,513	2,483	2,448	2,407	2,342	2,282	2,205
2,5	0,4000	2,449		2,445	2,436	2,419	2,390	2,353	2,309	2,248	2,189	2,109
2,6	0,3846	2,362		2,358	2,348	2,330	2,302	2,264	2,218	2,160	2,102	2,018
2,7	0,3704	2,276		2,272	2,261	2,243	2,214	2,177	2,128	2,073	2,010	1,930
2,8	0,3571	2,202		2,198	2,187	2,168	2,138	2,102	2,050	1,997	1,927	1,846
2,9	0,3448	2,115		2,110	2,100	2,078	2,050	2,012	1,966	1,905	1,837	1,765
3,0	0,3333	2,042	2,042	2,037	2,026	2,005	1,976	1,936	1,885	1,827	1,762	1,688
3,1	0,3226	1,971	1,970	1,966	1,955	1,932	1,904	1,862	1,814	1,755	1,689	1,614
3,2	0,3125	1,897	1,896	1,891	1,880	1,858	1,828	1,785	1,740	1,680	1,613	1,543
3,3	0,3030	1,829	1,828	1,823	1,812	1,790	1,759	1,717	1,669	1,610	1,545	1,476
3,4	0,2941	1,766	1,765	1,760	1,748	1,725	1,695	1,651	1,602	1,545	1,481	1,412
3,5	0,2857	1,708	1,707	1,702	1,690	1,667	1,636	1,592	1,541	1,486	1,423	1,350
3,6	0,2778	1,648	1,647	1,642	1,629	1,607	1,574	1,530	1,478	1,424	1,362	1,293
3,7	0,2703	1,592	1,591	1,586	1,571	1,551	1,518	1,474	1,422	1,368	1,306	1,237
3,8	0,2632	1,535	1,534	1,528	1,515	1,494	1,460	1,417	1,365	1,311	1,248	1,183
3,9	0,2564	1,482	1,481	1,475	1,462	1,441	1,406	1,362	1,311	1,257	1,195	1,132
4,0	0,2500	1,436	1,435	1,429	1,415	1,395	1,358	1,314	1,264	1,209	1,149	1,082
4,1	0,2439	1,386	1,385	1,379	1,365	1,345	1,304	1,263	1,214	1,159	1,100	1,037
4,2	0,2381	1,334	1,333	1,327	1,312	1,290	1,251	1,210	1,162	1,107	1,051	0,993
4,3	0,2326	1,295	1,294	1,288	1,273	1,250	1,212	1,170	1,122	1,068	1,012	0,952
4,4	0,2273	1,247	1,246	1,240	1,225	1,201	1,164	1,121	1,074	1,020	0,964	0,912
4,5	0,2222	1,207	1,206	1,200	1,184	1,160	1,124	1,081	1,033	0,981	0,926	0,873
4,6	0,2174	1,164	1,163	1,157	1,141	1,116	1,080	1,036	0,990	0,938	0,884	0,836
4,7	0,2128	1,131	1,130	1,124	1,108	1,083	1,047	1,005	0,957	0,905	0,854	0,800
4,8	0,2083	1,095	1,094	1,088	1,072	1,046	1,011	0,969	0,920	0,869	0,820	0,765
4,9	0,2041	1,059	1,058	1,052	1,035	1,009	0,974	0,933	0,884	0,831	0,787	0,732
5,0	0,2000	1,029	1,028	1,021	1,005	0,979	0,944	0,902	0,853	0,803	0,759	0,701
5,1	0,1961	0,994	0,993	0,986	0,970	0,944	0,909	0,867	0,818	0,771	0,725	0,671
5,2	0,1923	0,961	0,960	0,953	0,937	0,910	0,876	0,834	0,786	0,740	0,693	0,644
5,3	0,1887	0,935	0,934	0,927	0,910	0,884	0,850	0,808	0,760	0,715	0,669	0,619
5,4	0,1852	0,904	0,903	0,896	0,879	0,852	0,818	0,777	0,730	0,686	0,639	0,594
5,5	0,1818	0,879	0,878	0,871	0,854	0,827	0,793	0,752	0,705	0,664	0,615	0,571
5,6	0,1786	0,854	0,853	0,846	0,830	0,801	0,767	0,726	0,681	0,640	0,594	0,548
5,7	0,1754	0,823	0,822	0,815	0,797	0,770	0,736	0,695	0,652	0,610	0,565	0,526
5,8	0,1724	0,801	0,800	0,792	0,775	0,747	0,714	0,673	0,631	0,588	0,539	0,504
5,9	0,1695	0,781	0,780	0,772	0,754	0,727	0,693	0,653	0,613	0,569	0,520	0,482

Таблица 2 (продолжение)

θ_2/T	T/θ_2	θ_3/θ_2 0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
6,0	0,1667	0,756	0,755	0,747	0,729	0,702	0,668	0,628	0,589	0,544	0,500	0,462
6,1	0,1639	0,735	0,734	0,726	0,708	0,681	0,647	0,608	0,568	0,523	0,485	0,444
6,2	0,1613	0,710	0,709	0,700	0,683	0,656	0,622	0,583	0,544	0,499	0,467	0,426
6,3	0,1587	0,695	0,694	0,685	0,667	0,641	0,606	0,568	0,529	0,485	0,450	0,409
6,4	0,1562	0,672	0,671	0,662	0,644	0,618	0,583	0,546	0,510	0,464	0,429	0,393
6,5	0,1548	0,655	0,654	0,645	0,627	0,600	0,566	0,529	0,491	0,452	0,417	0,379
6,6	0,1515	0,636	0,635	0,626	0,608	0,581	0,547	0,511	0,472	0,434	0,401	0,365
6,7	0,1493	0,619	0,618	0,609	0,591	0,564	0,530	0,494	0,456	0,419	0,386	0,352
6,8	0,1471	0,603	0,602	0,593	0,574	0,547	0,513	0,479	0,441	0,404	0,371	0,339
6,9	0,1449	0,591	0,590	0,581	0,562	0,535	0,501	0,467	0,430	0,395	0,360	0,326
7,0	0,1429	0,572	0,571	0,562	0,543	0,516	0,482	0,449	0,412	0,379	0,346	0,313
8,0	0,1250	0,4433	0,4416	0,4322	0,4129	0,3865	0,3541	0,3248	0,2958	0,2643	0,2413	0,2195
9,0	0,1111	0,3515	0,3497	0,3396	0,3203	0,2945	0,2680	0,2397	0,2125	0,1885	0,1733	0,1639
10	0,1000	0,2871	0,2842	0,2736	0,2542	0,2295	0,2041	0,1801	0,1596	0,1433	0,1301	0,1149
12	0,0833	0,1990	0,1967	0,1855	0,1671	0,1461	0,1254	0,1072	0,0920	0,0860	0,0741	0,0671
14	0,0714	0,1468	0,1442	0,1328	0,1160	0,0986	0,0820	0,0683	0,0606	0,0523	0,0466	0,0420
16	0,0625	0,1120	0,1092	0,0978	0,0823	0,0674	0,0555	0,0482	0,0394	0,0345	0,0314	0,0283
18	0,0556	0,0883	0,0853	0,0741	0,0613	0,0474	0,0393	0,0321	0,0275	0,0243	0,0221	0,0199
20	0,0500	0,0717	0,0687	0,0575	0,0452	0,0336	0,0289	0,0242	0,0202	0,0182	0,0164	0,0145
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Для свободной энергии двухмерного континуума находим подобным образом:

$$F_2 = -kT \ln Q_2,$$

где Q_2 — колебательная сумма состояния тела слоистого строения:

$$\ln Q_2 = \int_0^{\nu_{2\,\text{макс}}} \ln \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}\, dS_2,$$

где $dS_2 = \frac{6N}{(\nu_{2\,\text{макс}})^2}\,\nu d\nu$ — функция распределения частот в двумерном континууме и

$$-(F_2 - F_2^0) = -6R\frac{T^3}{\Theta_2^2}\int_0^{\Theta_2/T} x \ln(1-e^{-x})\, dx. \qquad (6)$$

Выражения (5) и (6) применимы только к телам, образованным невзаимодействующими или слабовзаимодействующими (например, связанными силами Ван-дер-Ваальса) цепями или слоями. Для случая взаимодействия между цепями или слоями функции свободной энергии принимают вид, аналогичный виду выражений (3) и (4):

$$F_{13} = F_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - \frac{\Theta_3}{\Theta_1}\left[F_1\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - F_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right)\right]; \qquad (7)$$

$$F_{23} = F_2\left(\frac{\Theta_2}{T}\right) - \left(\frac{\Theta_3}{\Theta_2}\right)^2\left[F_2\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - F_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right)\right]. \qquad (8)$$

В данных таблицах приведены значения функций

$$\frac{U_{13}-U_{13}^0}{T}, \quad \frac{U_{23}-U_{23}^0}{T}, \quad -\frac{F_{13}-F_{13}^0}{T}, \quad -\frac{F_{23}-F_{23}^0}{T}$$

при изменении аргумента $\frac{\Theta_m}{T}$ $(m=1,\ 2)$ от 0 до 20 для степени взаимодействия между цепями или слоями $\frac{\Theta_3}{\Theta_m}$ от 0, 0 до 0,9 через интервалы в 0, 1. На рис. 1, 2, 3, 4 графически представлен температурный ход изменения термодинамических функций. Верхние кривые из семейства кривых, представленных на графиках, соответствуют степени взаимодействия между цепями или слоями $\frac{\Theta_3}{\Theta_m}=0$. В этом случае температурный ход изменений термодинамических функций передается выражениями (1), (2), (5) и (6) [выражения (3), (4), (7) и (8) переходят соответственно в (1), (2), (5) и (6)].

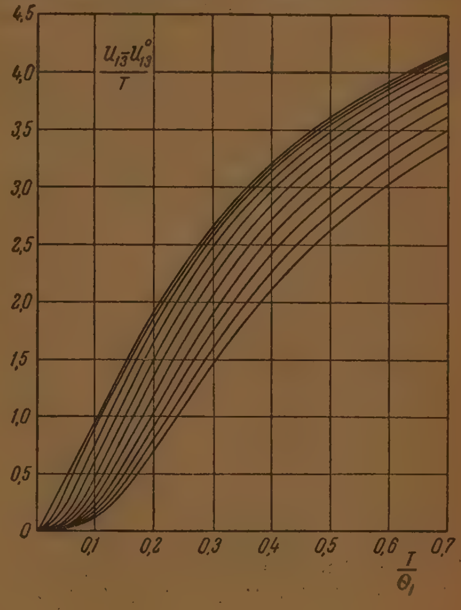


Рис. 1

Нижние кривые на графиках передают температурный ход термодинамических функций для случая взаимодействия $\frac{\Theta_3}{\Theta_m}=1$, когда упругость связи между слоями или цепями становится равной упругости связи внутри слоев или цепей, и тело становится гомодинамическим $(\Theta_3=\Theta_m)$. Это соответствует функциям внутренней и свободной энергии по Дебаю.

Промежуточные кривые представляют собой температурную зависимость термодинамических функций для степеней взаимодействия $\frac{\Theta_3}{\Theta_m}$ от 0,1 до 0,9 включительно, причем чем выше степень взаимодействия $\frac{\Theta_3}{\Theta_m}$, тем ниже расположена соответствующая кривая.

Максимальная ошибка величин колебательных термодинамических функций, приводимых в таблицах, не превышает 0,5% от числового значения функций. При расчете величина R была принята равной $1{,}98647 \pm \pm 0{,}00021$ кал / град · моль [8], а значение колебательных термодинамических функций по Дебаю были взяты из [9].

Пользование таблицами

Значения колебательных термодинамических функций в таблицах выражены в $\frac{\text{кал}}{\text{г-атом}\cdot\text{град.}}$, температура — в градусах абсолютной шкалы.

При расчете значений функций для аргументов $\frac{\Theta_m}{T}$, величины которых лежат где-то между табулированными значениями аргумента, удовлетворительна линейная интерполяция.

Таблица 3

Значение колебательной функции свободной энергии $-\dfrac{F_{13}-F^{\circ}_{13}}{T}$;

T — температура, θ_1 — характеристическая температура цепи как линейного континуума,
θ_3 — характеристическая температура трехмерного континуума, состоящего из цепей

$\frac{\theta_1}{T}$	$\frac{T}{\theta_1}$	θ_3/θ_1										
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0,0	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
0,01	100	33,380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1	10	19,810	19,413	19,018	18,630	18,230	17,840	17,460	17,070	16,680	16,310	15,918
0,2	5,0	15,836	15,440	15,056	14,661	14,276	13,886	13,506	13,126	12,766	12,386	12,0098
0,4	2,5	11,989	11,595	11,207	10,824	10,449	10,079	9,718	9,349	9,009	8,659	8,3113
0,6	1,667	9,859	9,467	9,081	8,709	8,339	7,989	7,639	7,288	6,959	6,639	6,3134
0,8	1,250	8,422	8,031	7,653	7,287	6,932	6,582	6,247	5,922	5,602	5,292	5,0065
1,0	1,00	7,366	6,977	6,601	6,240	5,895	5,564	5,239	4,930	4,634	4,348	4,0766
1,1	0,9091	6,930	6,541	6,169	5,811	5,470	5,142	4,825	4,525	4,238	3,959	3,6949
1,2	0,8333	6,539	6,155	5,781	5,427	5,089	4,766	4,458	4,165	3,887	3,615	3,3650
1,3	0,7692	6,198	5,808	5,443	5,092	4,761	4,442	4,140	3,853	3,579	3,321	3,0756
1,4	0,7143	5,879	5,493	5,123	4,779	4,449	4,139	3,845	3,563	3,292	3,050	2,8192
1,5	0,6667	5,593	5,207	4,844	4,499	4,175	3,869	3,582	3,306	3,039	2,812	2,5899
1,6	0,6250	5,328	4,943	4,582	4,240	3,920	3,620	3,339	3,070	2,806	2,595	2,3839
1,7	0,5882	5,093	4,708	4,350	4,011	3,695	3,401	3,125	2,864	2,619	2,406	2,1986
1,8	0,5556	4,875	4,491	4,135	3,799	3,487	3,199	2,928	2,675	2,452	2,234	2,0307
1,9	0,5263	4,672	4,289	3,935	3,602	3,294	3,007	2,746	2,501	2,283	2,072	1,8781
2,0	0,5000	4,483	4,100	3,747	3,419	3,117	2,837	2,579	2,341	2,128	1,923	1,7414
2,1	0,4762	4,312	3,930	3,579	3,254	2,956	2,682	2,431	2,200	1,989	1,811	1,6158
2,2	0,4545	4,148	3,767	3,418	3,096	2,802	2,533	2,290	2,063	1,857	1,696	1,5016
2,3	0,4348	3,998	3,618	3,271	2,952	2,662	2,397	2,163	1,939	1,739	1,573	1,3973
2,4	0,4167	3,857	3,478	3,133	2,817	2,531	2,270	2,046	1,824	1,630	1,458	1,3011
2,5	0,4000	3,721	3,342	3,000	2,687	2,405	2,141	1,926	1,713	1,525	1,359	1,2125
2,6	0,3846	3,601	3,223	2,878	2,573	2,294	2,027	1,821	1,617	1,436	1,276	1,1318
2,7	0,3704	3,477	3,107	2,762	2,465	2,179	1,921	1,720	1,517	1,344	1,189	1,0573
2,8	0,3571	3,373	2,996	2,661	2,357	2,084	1,835	1,629	1,438	1,271	1,122	0,9886
2,9	0,3448	3,270	2,893	2,560	2,259	1,990	1,750	1,544	1,360	1,197	1,051	0,9251
3,0	0,3333	3,164	2,788	2,455	2,158	1,894	1,662	1,465	1,277	1,119	0,986	0,8665
3,1	0,3226	3,077	2,701	2,370	2,076	1,816	1,591	1,390	1,214	1,060	0,929	0,8122
3,2	0,3125	2,983	2,608	2,279	1,987	1,731	1,510	1,316	1,143	0,995	0,873	0,7619
3,3	0,3030	2,901	2,524	2,201	1,910	1,658	1,441	1,254	1,084	0,941	0,820	0,7157
3,4	0,2941	2,822	2,444	2,124	1,836	1,588	1,375	1,190	1,026	0,890	0,770	0,6731
3,5	0,2857	2,748	2,376	2,052	1,768	1,524	1,314	1,134	0,975	0,844	0,728	0,6324
3,6	0,2778	2,674	2,302	1,981	1,700	1,459	1,252	1,074	0,923	0,798	0,685	0,5954
3,7	0,2703	2,609	2,238	1,915	1,634	1,403	1,200	1,025	0,879	0,762	0,651	0,5612
3,8	0,2632	2,544	2,175	1,856	1,577	1,346	1,148	0,976	0,836	0,716	0,618	0,5290
3,9	0,2564	2,485	2,115	1,800	1,526	1,296	1,102	0,928	0,796	0,678	0,580	0,4992
4,0	0,2500	2,423	2,055	1,740	1,471	1,245	1,052	0,889	0,753	0,638	0,542	0,4708
4,1	0,2439	2,367	2,000	1,687	1,419	1,197	1,008	0,849	0,720	0,609	0,518	0,4449
4,2	0,2381	2,316	1,950	1,638	1,371	1,154	0,969	0,814	0,692	0,584	0,494	0,4210
4,3	0,2326	2,266	1,901	1,590	1,324	1,112	0,931	0,780	0,659	0,558	0,472	0,3985
4,4	0,2273	2,214	1,849	1,540	1,275	1,068	0,895	0,744	0,625	0,530	0,450	0,3774
4,5	0,2222	2,164	1,800	1,493	1,232	1,026	0,853	0,710	0,594	0,502	0,426	0,3576
4,6	0,2174	2,121	1,757	1,452	1,197	0,991	0,821	0,684	0,570	0,481	0,402	0,3389
4,7	0,2128	2,081	1,718	1,413	1,163	0,953	0,793	0,659	0,547	0,461	0,380	0,3212
4,8	0,2083	2,032	1,675	1,369	1,119	0,918	0,756	0,625	0,510	0,432	0,358	0,3044
4,9	0,2041	1,995	1,633	1,335	1,089	0,890	0,731	0,600	0,496	0,415	0,343	0,2885
5,0	0,2000	1,953	1,592	1,295	1,052	0,856	0,700	0,574	0,471	0,393	0,328	0,2739
5,1	0,1961	1,915	1,555	1,259	1,020	0,826	0,673	0,551	0,450	0,356	0,311	0,2505
5,2	0,1923	1,878	1,519	1,230	0,988	0,797	0,647	0,528	0,429	0,350	0,299	0,2476
5,3	0,1887	1,844	1,485	1,200	0,959	0,771	0,624	0,506	0,410	0,336	0,283	0,2361
5,4	0,1852	1,810	1,452	1,160	0,930	0,745	0,600	0,485	0,392	0,322	0,269	0,2251
5,5	0,1818	1,784	1,426	1,136	0,908	0,726	0,583	0,472	0,382	0,316	0,256	0,2146
5,6	0,1786	1,753	1,396	1,107	0,882	0,702	0,561	0,452	0,367	0,305	0,250	0,2047
5,7	0,1754	1,715	1,365	1,072	0,853	0,676	0,539	0,430	0,346	0,281	0,236	0,1951
5,8	0,1724	1,690	1,335	1,050	0,827	0,653	0,520	0,418	0,339	0,270	0,223	0,1860
5,9	0,1695	1,667	1,310	1,030	0,809	0,637	0,502	0,401	0,325	0,266	0,215	0,1771

Таблица 3 (продолжение)

$\frac{\theta_1}{T}$	$\frac{T}{\theta_1}$	θ_3, θ_1										
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
6,0	0,1667	1,641	1,283	1,004	0,788	0,614	0,487	0,388	0,317	0,259	0,208	0,1688
6,1	0,1639	1,612	1,256	0,978	0,763	0,597	0,472	0,376	0,303	0,243	0,198	0,1613
6,2	0,1613	1,579	1,226	0,949	0,739	0,575	0,451	0,357	0,284	0,227	0,189	0,1540
6,3	0,1587	1,561	1,210	0,929	0,721	0,560	0,437	0,345	0,280	0,221	0,177	0,1474
6,4	0,1562	1,536	1,184	0,905	0,701	0,545	0,420	0,336	0,269	0,216	0,168	0,1408
6,5	0,1538	1,510	1,159	0,887	0,679	0,522	0,406	0,323	0,258	0,207	0,164	0,1351
6,6	0,1515	1,489	1,138	0,863	0,663	0,508	0,390	0,314	0,247	0,203	0,155	0,1298
6,7	0,1493	1,467	1,116	0,844	0,646	0,493	0,377	0,302	0,237	0,192	0,149	0,1246
6,8	0,1471	1,445	1,095	0,826	0,629	0,478	0,365	0,290	0,227	0,181	0,144	0,1196
6,9	0,1449	1,423	1,074	0,808	0,611	0,463	0,355	0,278	0,217	0,170	0,139	0,1146
7,0	0,1429	1,403	1,055	0,791	0,594	0,449	0,345	0,267	0,208	0,166	0,131	0,1097
8,0	0,1250	1,2241	0,8825	0,6353	0,4573	0,3357	0,2521	0,1873	0,1431	0,1080	0,0892	0,0751
9,0	0,1111	1,0914	0,7561	0,5196	0,3654	0,2598	0,1884	0,1304	0,1014	0,0749	0,0609	0,0554
10	0,1000	0,9819	0,6530	0,4335	0,2925	0,2011	0,1424	0,0937	0,0768	0,0627	0,0495	0,0386
12	0,0833	0,8172	0,4998	0,3060	0,1935	0,1260	0,0812	0,0582	0,0472	0,0412	0,0252	0,0224
14	0,0714	0,7005	0,3945	0,2237	0,1320	0,0813	0,0540	0,0405	0,0320	0,0285	0,0210	0,0140
16	0,0625	0,6130	0,3186	0,1688	0,0926	0,0550	0,0385	0,0310	0,0250	0,0170	—	—
18	0,0556	0,5445	0,2601	0,1287	0,0660	0,0385	0,0265	0,0205	0,0160	0,0125	—	—
20	0,0500	0,4905	0,2163	0,1001	0,0489	0,0310	0,0189	0,0136	0,0100	0,0030	—	—
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Для определения величины термодинамической функции данного твердого тела при некоторой температуре (теория В. В. Тарасова дает хорошие результаты в области средних и низких температур) необходимо знание характеристических темпертуар этого тела.

Основным источником нахождения Θ_n является анализ температурного изменения теплоемкости тела при средних и низких температурах, причем определение величины Θ_n производится методом последовательного приближения. Приемлимые результаты могут дать и другие методы определения Θ_n (см., например, [5]). Из опубликованных работ [2—4, 6, 7] можно составить следующую таблицу характеристических температур некоторых тел гетеродинамической структуры (см. табл. 5).

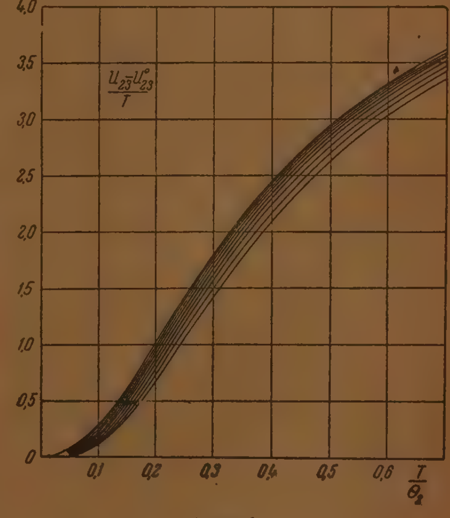


Рис. 2

Пример 1. Определить колебательную внутреннюю энергию цепочечной структуры пироксена $MgSiO_3$ при температуре $T = 192°$ K. Из табл. 5 видно, что характеристическая температура для $MgSiO_3$ равна $\Theta_1 = 1285°$K и $\Theta_3 = 385°$K. Отсюда находим, что $\frac{\Theta_1}{T} = 6,7$ и $\frac{\Theta_3}{\Theta_1} = 0,3$. В табл. 1 находим значение колебательной внутренней энер-

Таблица 4

Значение функции колебательной свободной энергии $-\dfrac{F_{23}-\overset{\circ}{F}_{23}}{T}$;

T — температура, θ_2 — характеристическая температура слоя как двумерного континуума, θ_3 — характеристическая температура трехмерного континуума, состоящего из слоев

$\frac{\theta_2}{T}$	$\frac{T}{\theta_2}$	θ_3/θ_2										
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
0,01	100	30,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1	10	16,88	16,87	16,84	16,79	16,72	16,64	16,53	16,41	16,26	16,11	15,918
0,2	5	12,96	12,95	12,92	12,86	12,80	12,72	12,61	12,49	12,35	12,19	12,0098
0,4	2,5	9,21	9,20	9,17	9,12	9,06	8,97	8,87	8,76	8,62	8,47	8,3113
0,6	1,667	7,16	7,16	7,13	7,08	7,02	6,94	6,84	6,73	6,60	6,46	6,3134
0,8	1,25	5,82	5,80	5,78	5,73	5,67	5,59	5,50	5,40	5,28	5,14	5,0065
1,0	1,0	4,84	4,83	4,81	4,76	4,70	4,62	4,54	4,44	4,33	4,21	4,0766
1,1	0,9091	4,444	4,434	4,406	4,361	4,302	4,227	4,143	4,040	3,937	3,820	3,6949
1,2	0,8333	4,096	4,085	4,057	4,013	3,955	3,880	3,795	3,693	3,598	3,482	3,3650
1,3	0,7692	3,793	3,778	3,751	3,706	3,650	3,574	3,496	3,388	3,301	3,186	3,0756
1,4	0,7143	3,510	3,500	3,472	3,429	3,373	3,298	3,222	3,112	3,033	2,925	2,8192
1,5	0,6667	3,266	3,256	3,228	3,186	3,130	3,056	2,983	2,880	2,799	2,686	2,5899
1,6	0,6250	3,044	3,034	3,006	2,964	2,910	2,838	2,765	2,660	2,586	2,480	2,3839
1,7	0,5882	2,840	2,830	2,802	2,761	2,708	2,638	2,565	2,467	2,391	2,293	2,1986
1,8	0,5556	2,658	2,649	2,621	2,580	2,527	2,462	2,387	2,296	2,218	2,122	2,0307
1,9	0,5263	2,489	2,480	2,452	2,411	2,359	2,295	2,222	2,137	2,053	1,967	1,8781
2,0	0,5000	2,336	2,326	2,300	2,259	2,207	2,145	2,073	1,994	1,914	1,828	1,7414
2,1	0,4762	2,193	2,183	2,157	2,119	2,069	2,005	1,937	1,861	1,782	1,703	1,6158
2,2	0,4545	2,066	2,057	2,030	1,993	1,941	1,880	1,805	1,737	1,660	1,588	1,5016
2,3	0,4348	1,946	1,937	1,910	1,871	1,822	1,762	1,694	1,623	1,549	1,482	1,3973
2,4	0,4167	1,838	1,829	1,802	1,763	1,715	1,656	1,590	1,519	1,449	1,388	1,3011
2,5	0,4000	1,736	1,727	1,701	1,662	1,614	1,556	1,492	1,425	1,355	1,301	1,2125
2,6	0,3846	1,642	1,633	1,607	1,570	1,521	1,465	1,402	1,336	1,269	1,213	1,1318
2,7	0,3704	1,553	1,544	1,518	1,478	1,433	1,378	1,312	1,253	1,188	1,130	1,0573
2,8	0,3571	1,472	1,463	1,437	1,400	1,353	1,299	1,235	1,178	1,114	1,055	0,9886
2,9	0,3448	1,394	1,385	1,359	1,322	1,276	1,223	1,165	1,105	1,048	0,985	0,9251
3,0	0,3333	1,322	1,312	1,288	1,251	1,205	1,153	1,096	1,038	0,978	0,920	0,8665
3,1	0,3226	1,260	1,251	1,226	1,189	1,144	1,093	1,037	0,980	0,923	0,869	0,8122
3,2	0,3125	1,196	1,187	1,162	1,126	1,081	1,031	0,976	0,921	0,866	0,816	0,7619
3,3	0,3030	1,139	1,130	1,105	1,070	1,025	0,977	0,922	0,865	0,816	0,767	0,7157
3,4	0,2941	1,085	1,076	1,051	1,016	0,972	0,924	0,870	0,816	0,769	0,721	0,6731
3,5	0,2857	1,037	1,028	1,004	0,969	0,925	0,878	0,827	0,777	0,732	0,681	0,6324
3,6	0,2778	0,989	0,980	0,956	0,921	0,879	0,832	0,782	0,728	0,687	0,641	0,5954
3,7	0,2703	0,946	0,937	0,913	0,875	0,837	0,791	0,742	0,693	0,651	0,606	0,5612
3,8	0,2632	0,902	0,893	0,869	0,835	0,794	0,749	0,702	0,657	0,614	0,570	0,5290
3,9	0,2564	0,865	0,856	0,835	0,799	0,758	0,714	0,669	0,624	0,582	0,540	0,4992
4,0	0,2500	0,828	0,819	0,796	0,762	0,722	0,679	0,635	0,591	0,550	0,509	0,4708
4,1	0,2439	0,793	0,784	0,761	0,728	0,689	0,646	0,603	0,560	0,520	0,480	0,4449
4,2	0,2381	0,758	0,749	0,726	0,693	0,655	0,613	0,571	0,533	0,494	0,455	0,4210
4,3	0,2326	0,730	0,721	0,698	0,665	0,625	0,587	0,546	0,505	0,467	0,430	0,3985
4,4	0,2273	0,697	0,688	0,665	0,633	0,596	0,560	0,516	0,477	0,440	0,408	0,3774
4,5	0,2222	0,671	0,662	0,640	0,607	0,571	0,532	0,492	0,455	0,419	0,385	0,3576
4,6	0,2174	0,642	0,633	0,611	0,578	0,543	0,510	0,466	0,430	0,395	0,368	0,3389
4,7	0,2128	0,621	0,612	0,590	0,558	0,523	0,486	0,448	0,413	0,379	0,349	0,3212
4,8	0,2083	0,597	0,588	0,566	0,534	0,500	0,464	0,427	0,392	0,360	0,330	0,3044
4,9	0,2041	0,575	0,566	0,544	0,513	0,479	0,443	0,408	0,375	0,342	0,315	0,2885
5,0	0,2000	0,556	0,547	0,526	0,495	0,461	0,425	0,391	0,358	0,327	0,302	0,2739
5,1	0,1961	0,534	0,525	0,504	0,473	0,440	0,405	0,372	0,338	0,311	0,286	0,2605
5,2	0,1923	0,514	0,505	0,484	0,454	0,421	0,387	0,355	0,320	0,296	0,271	0,2476
5,3	0,1887	0,497	0,488	0,467	0,437	0,405	0,372	0,340	0,308	0,284	0,259	0,2361
5,4	0,1852	0,479	0,470	0,449	0,420	0,388	0,356	0,325	0,295	0,270	0,245	0,2251
5,5	0,1818	0,464	0,455	0,434	0,405	0,374	0,342	0,312	0,284	0,259	0,234	0,2146
5,6	0,1786	0,448	0,439	0,419	0,390	0,359	0,328	0,298	0,271	0,246	0,223	0,2047
5,7	0,1754	0,432	0,423	0,403	0,374	0,344	0,314	0,284	0,258	0,234	0,212	0,1951
5,8	0,1724	0,419	0,410	0,390	0,364	0,332	0,302	0,273	0,247	0,224	0,204	0,1860
5,9	0,1695	0,406	0,395	0,377	0,351	0,320	0,290	0,262	0,238	0,216	0,196	0,1771

Таблица 4 (продолжение)

$\frac{\theta_2}{T}$	$\frac{T}{\theta_2}$	θ_3/θ_2										
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
6,0	0,1667	0,393	0,382	0,364	0,337	0,307	0,278	0,251	0,228	0,206	0,187	0,1688
6,1	0,1639	0,380	0,370	0,351	0,324	0,295	0,267	0,240	0,217	0,196	0,178	0,1613
6,2	0,1613	0,370	0,362	0,341	0,315	0,283	0,256	0,231	0,208	0,188	0,172	0,1540
6,3	0,1587	0,357	0,349	0,328	0,303	0,274	0,248	0,219	0,200	0,179	0,163	0,1474
6,4	0,1562	0,346	0,338	0,317	0,292	0,264	0,238	0,210	0,192	0,171	0,156	0,1408
6,5	0,1538	0,337	0,329	0,308	0,283	0,255	0,230	0,203	0,186	0,166	0,151	0,1351
6,6	0,1515	0,326	0,318	0,298	0,273	0,245	0,221	0,195	0,177	0,158	0,144	0,1298
6,7	0,1493	0,316	0,308	0,290	0,263	0,236	0,214	0,189	0,169	0,154	0,138	0,1246
6,8	0,1471	0,309	0,301	0,281	0,254	0,228	0,206	0,183	0,164	0,147	0,132	0,1196
6,9	0,1449	0,302	0,290	0,273	0,247	0,220	0,198	0,175	0,157	0,142	0,126	0,1146
7,0	0,1429	0,291	0,283	0,263	0,239	0,214	0,190	0,169	0,151	0,135	0,121	0,1097
8,0	0,1250	0,2218	0,2137	0,1950	0,1745	0,1523	0,1325	0,1165	0,1026	0,0905	0,0794	0,0751
9,0	0,1111	0,1758	0,1680	0,1507	0,1312	0,1128	0,0974	0,0844	0,0731	0,0633	0,0560	0,0554
10,0	0,1000	0,1431	0,1355	0,1193	0,1018	0,0859	0,0726	0,0624	0,0543	0,0447	0,0406	0,0386
12	0,0833	0,0995	0,0922	0,0780	0,0641	0,0527	0,0435	0,0362	0,0307	0,0284	0,0239	0,0224
14	0,0714	0,0734	0,0664	0,0541	0,0431	0,0345	0,0281	0,0229	0,0201	0,0170	0,0155	0,0140
16	0,0625	0,0560	0,0494	0,0386	0,0297	0,0232	0,0176	0,0160	0,0128	0,0114	—	—
18	0,0556	0,0441	0,0378	0,0284	0,0213	0,0160	0,0133	0,0105	0,0091	0,0077	—	—
20	0,0500	0,0359	0,0300	0,0216	0,0157	0,0121	0,0098	0,0081	0,0068	0,0058	—	—
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

гии для $\frac{\Theta_1}{T} = 6{,}7$ и $\frac{\Theta_3}{\Theta_1} = 0{,}3$. Оно равно $1{,}162 \frac{\text{кал}}{\text{г-атом} \cdot \text{град.}}$ или это соответствует $0{,}223 \frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$.

Пример 2. Определить колебательную свободную энергию твердого $MgCl_2$ при $T = 70°$ К. Как видно из табл. 5, $MgCl_2$ представляет собой тело слоистой структуры с характеристической температурой $\Theta_2 = 420°$ К (взаимодействие между слоями слабое и практически $\Theta_3 = 0$). При температуре 70° К для $MgCl_2$ $\frac{\Theta_2}{T} = 6$ и колебательная свободная энергия для степени взаимодействия $\frac{\Theta_3}{\Theta_2} = 0$, находимая из табл. 4, равна $0{,}393 \frac{\text{кал}}{\text{г-атом} \cdot \text{град.}}$ или $0{,}0275 \frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$.

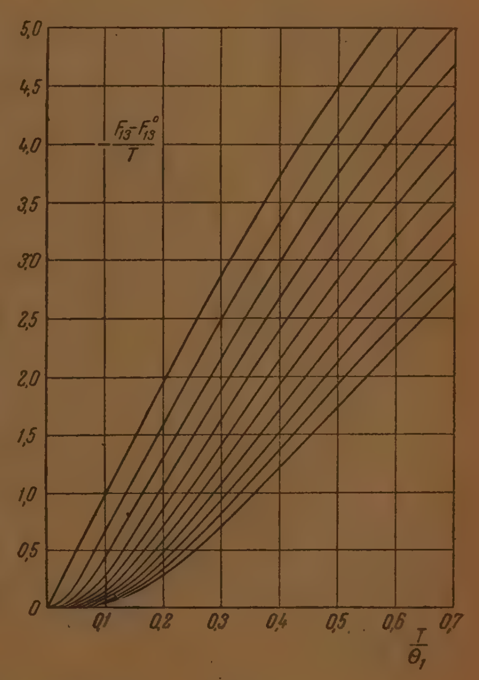


Рис. 3

Пример 3. Расчет колебательной составляющей энтропии твердого HF при температуре $T = 56°$ К. Характеристические температуры твердого HF (см. табл. 5) равны $\Theta_1 = 280°$ К и $\Theta_3 = 141°$ К; следовательно: $\frac{\Theta_1}{T} = 5$ и $\frac{\Theta_3}{\Theta_1} = 0{,}5$.

В табл. 1 и 3 находим, что величина свободной энергии равна $0{,}700 \frac{\text{кал}}{\text{г-атом}\cdot\text{град.}}$, а внутренней энергии $1{,}361 \frac{\text{кал}}{\text{г-атом}\cdot\text{град.}}$; отсюда $S_{13}-S_{13}^0=2{,}061 \frac{\text{кал}}{\text{г-атом}\cdot\text{град.}}$.

Таблица 5

Вещество	AS_2O_3	Bi_2O_3	$MnCl_2$	$FeCl_3$	$MgCl_2$	As	Sb	Ga	Se	$Mg(OH)_2$	$MgSiO_3$	$HF_{тв}$
θ_n	$\Theta_1=1003$	$\Theta_1=661$	$\Theta_2=324$	$\Theta_2=323$	$\Theta_2=420$	$\Theta_2=331$	$\Theta_2=223$	$\Theta_2=257$	$\Theta_1=370$	$\Theta_1=657$ $\Theta_3=280$	$\Theta_1=1285$ $\Theta_3=385$	$\Theta_1=280$ $\Theta_3=141$

К методике расчета таблиц

Расчет значений колебательных свободной и внутренней энергии для случая невзаимодействия между цепями или слоями производился по уравнениям (1), (2), (5) и (6), причем два последних выражения приводились к виду, удобному для расчета интегрированием по частям:

$$-\frac{F_1-F_1^0}{T}=-3R\frac{T}{\Theta_1}\int_0^{\Theta_1/T}\ln(1-e^{-x})\,dx=$$

$$=-3R\left[\ln\left(1-e^{-\Theta_1/T}\right)-\frac{T}{\Theta_1}\int_0^{\Theta_1/T}\frac{x\,dx}{e^x-1}\right]; \qquad (9)$$

$$-\frac{F_2-F_2^0}{T}=-6R\left(\frac{T}{\Theta_2}\right)^2\int_0^{\Theta_2/T}x\ln(1-e^{-x})\,dx=$$

$$=-3R\left[\ln\left(1-e^{-\Theta_2/T}\right)-\left(\frac{T}{\Theta_2}\right)^2\int_0^{\Theta_2/T}\frac{x^2dx}{e^x-1}\right]. \qquad (10)$$

В выражения (1) и (2), (9) и (10) входят интегралы $\int_0^{\Theta_1/T}\frac{x\,dx}{e^x-1}$ и $\int_0^{\Theta_2/T}\frac{x^2dx}{e^x-1}$, представляющие основную трудность для расчета. Для определения значений этих интегралов мы пользовались приближенным методом вычисления при интегрировании разложенной в ряд подинтегральной функции. Для малых значений аргументов $\frac{\Theta_1}{T}$ и $\frac{\Theta_2}{T}$ расчет производился по формулам [10]:

$$\int_0^{\Theta_1/T}\frac{x\,dx}{e^x-1}=\left[x-\frac{x^2}{4}+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{B_{2k}x^{2k+1}}{(2k+1)!}\right]_0^{\Theta_1/T} \qquad (13)$$

и

$$\int_0^{\Theta_2/T}\frac{x^2dx}{e^x-1}=\left[\frac{x^2}{2}-\frac{x^3}{6}+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{B_{2k}x^{2k+2}}{(2k)!(2k+2)}\right]_0^{\Theta_2/T}, \qquad (14)$$

где B_{2k} — коэффициент Бернулли, и ряд сходится при $x<2\pi$. Для расчета при больших значениях аргументов $\frac{\Theta_1}{T}$ и $\frac{\Theta_2}{T}$ были использованы разложения в экспоненциальные ряды [11]:

$$\int_0^{\Theta_1/T} \frac{x\,dx}{e^x - 1} = \left\{ \frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x(n+1)+1}{(n+1)^2} e^{-(n+1)x} \right\}_0^{\Theta_1/T} \qquad (13)$$

и

$$\int_0^{\Theta_2/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{2}{(n+1)^3} - \frac{x^2(n+1)^2 + 2x(n+1) + 2}{(n+1)^3} e^{-(n+1)x} \right] \right\}_0^{\Theta_2/T}. \qquad (14)$$

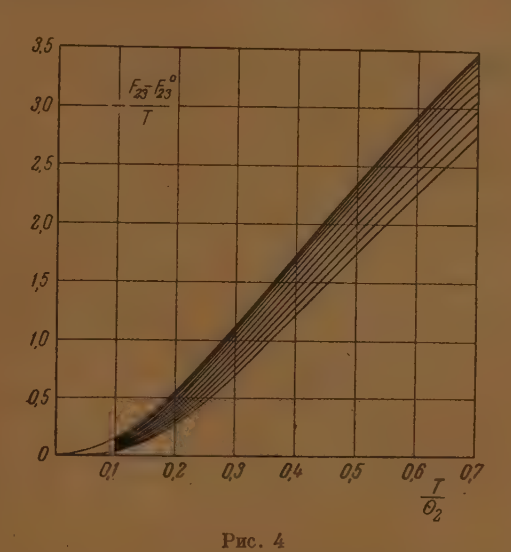


Рис. 4

Величина погрешности, вызываемая ограничением членов ряда, для случая рядов (11) и (12) определялась по первому отброшенному члену, так как эти ряды знакопеременные, погрешность же при использовании (15) и (16) определялась по формулам:

$$R_n < \frac{e^{-\frac{\Theta_1}{T}(n+1)}}{n+1} \text{ для ряда (13) и } R_n < \frac{\frac{\Theta_2}{T}(n+1)+1}{\left(\frac{\Theta_2}{T}\right)^2 (n+1)^2} e^{-\frac{\Theta_2}{T}(n+1)} \text{ для ряда (14),}$$

где R_n — сумма отброшенных членов ряда, а n — порядковый номер первого из отброшенных членов ряда. Промежуточные значения функций для $0 < \frac{\Theta_3}{\Theta_m} < 1$ рассчитывались по (3), (4), (7) и (8).

В работе по составлению данных таблиц автору большую помощь оказала Е. И. Палкина, за что автор выражает ей благодарность.

Автор признателен В. В. Тарасову и М. Х. Карапетьянц за постоянный интерес к его работе и ценные советы.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
25. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Чернoплеков, Журн. физ. химии, 25, 878, 1951.
2. В. В. Тарасов, ДАН, 46, 22, 1945, 54, 803, 1946.
3. В. В. Тарасов, ДАН, 58, 577, 1947.

4. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 24, 111, 1950.
5. В. М. Грязнов и А. В. Фрост, Статистические методы расчета термодинамических величин, Изд-во МОВХО им. Д. И. Менделеева, Москва, 1949, стр. 45.
6. В. В. Тарасов, ДАН, 84, 321, 1952.
7. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 26, 1374, 1952.
8. Справочник химика, Госхимиздат, 1951, т. 1, стр. 1.
9. К. А. Путилов, Лекции по термодинамике, Университет физ.-хим. и хим. технологии им. академика Н. Д. Зелинского, Москва, 1939, вып. IV, лекция 8—10.
10. Г. М. Фихтенгольц, Курс дифф. и интегр. исчисления, Гостехизд., Москва — Ленингр., 1948, т. 2, стр. 520.
11. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гос. изд. техн.-теор. лит., Москва, 1950, стр. 419.

ДИСКУССИЯ

ОБ ОДНОЙ НОВОЙ РАБОТЕ ПО КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Е. А. Шилов

Недавно в Журнале английского химического общества появилась статья Хафненни и Робинсона [1], трактующая кинетику реакции между перекисью водорода и азотистой кислотой. Английские авторы не цитируют и, повидимому, не знают нашей работы на ту же тему, которая была опубликована в Журнале физической химии в 1950 г. [2].

Экспериментальная часть работы [1] сводится к нескольким опытам, поставленным при 19° в интервале концентраций: H_2O_2 0.05—0.18 *M*, $NaNO_2$ 0,017—0,029 *M* и HNO_2 0,0012—0,0017 *M*. Таким образом они соответствуют приблизительно нашим опытам со средними концентрациями реагентов, но в более кислой среде и при значительном избытке H_2O_2. Не было сделано измерений при больших и малых концентрациях азотистой соли. Это привело к тому, что английские авторы не обнаружили потока реакции, независимого от концентрации нитрит-иона, представленного первым членом нашего общего кинетического уравнения:

$$-\frac{d\,[H_2O_2]}{dt} = F_0 k\,[H_2O_2]\,[HNO_2]^2 + Fk'\,[H_2O_2]\,[HNO_2]\,[H^+] \ldots \qquad (1)$$

Они не заметили также солевых эффектов в кинетике окисления азотистой кислоты.

Выведенное в [1] кинетическое уравнение реакции

$$-\frac{d\,[H_2O_2]}{dt} = K\,[H_2O_2]\,[HNO_2]\,[H^+],$$

если не считать солевого эффекта, совпадает со вторым членом нашего кинетического уравнения (1).

В работе [1] принимается, что среднее значение K равно $8{,}4\cdot10^3$. При помощи температурного коэффициента скорости реакции, равного 2,3 на 10° ([2], стр. 829), находим, что при 20° K должно быть равно около $9\cdot10^3$. Это число в 16 раз меньше соответствующего значения Fk', которое для опытных условий работы [1] должно быть равно около $1{,}5\cdot10^5$*. Фактически разница между нашими данными и данными работы [1] еще больше, потому что при сравнении надо учитывать и первый член уравнения (1). После внесения этой поправки, размер которой зависит от концентрации нитрит-иона, начальные скорости в опытах [1] становятся меньше вычисленных по нашему уравнению в 20—25 раз.

Как объяснить такую значительную разницу?

Отчасти она связана со способом определения константы K в работе [1]. Ввиду того что концентрация водород-иона во время опыта непрерывно растет, английские авторы экстраполируют скорость реакции на нулевое время, что представляет произвольную и сомнительную операцию. Как видно из рис. 3 и 5 в статье [1], авторы исключают первые, наиболее ответственные значения каждого кинетического опыта и явно занижают таким образом экстраполированные значения начальной скорости реакции. Тем не менее эта неточность не может еще объяснить большое расхождение в определениях скорости реакции у нас и в [1]. Дело в том, что, судя по опытным кривым, реакция, независимо от начального значения K, продолжается в работе [1] дольше, чем можно было бы ожидать, принимая наше значение k'.

---

* Пользуюсь случаем, чтобы внести исправление в оценку значения FK в нашей статье ([2], стр. 829 и 831): вместо «FK изменяется от 1 до 3», должно быть «от $5\cdot10^{-4}$ до $15\cdot10^{-4}$». Для расчетов и выводов нашей работы эта поправка не имеет значения.

Эта замедленность реакции у Хафпенни и Робинсона вызывается, повидимому, дефектами их экспериментальной методики, в особенности потерями летучих окислов азота во время реакции. Начальный объем смеси составлял у них всего 35 мл и должен был сильно уменьшаться из-за отбора проб для анализа. Как показали мои поверочные опыты, pH смеси, составленной из растворов $NaNO_2$ и H_2SO_4 в тех условиях, как в [1], может возрастать к концу отбора проб на 0,2—0,4 единицы pH, что означает падение концентрации водород-иона в 1,6—2,5 раза. Это обстоятельство должно вести к значительному уменьшению скорости реакции, которая пропорциональна приблизительно квадрату концентрации водород-иона. Возможно, что имеют значение и аналитические погрешности этих авторов: они определяли содержание перекиси водорода в опытном растворе газометрическим методом, разлагая H_2O_2 на перекиси марганца (вероятно, после подщелачивания раствора). Этот способ гораздо менее точен, конечно, чем арсенометрическое определение, примененное в нашей работе. Неточность газометрического метода усугубляется тем, что перекись водорода почему-то бралась в значительном избытке над нитритом. Это соотношение неблагоприятно в особенности при вычислении концентрации нитрита и отсюда водород-иона, когда необходимо брать разницу из двух определений перекиси водорода.

Трудно все-таки решить, исчерпаны ли этими замечаниями все причины большого расхождения в кинетических значениях у нас и английских химиков.

При обсуждении механизма окисления азотистой кислоты перекисью водорода Хафпенни и Робинсон, так же как и мы, принимают промежуточное образование надазотистой кислоты и возражают против представлений Абеля [3], исключающих надазотистую кислоту из схемы реакции.

Однако в развитии механизма реакции авторы [1] значительно расходятся с нами. Они полагают, что протон играет роль катализатора в стадии образования надазотистой кислоты и что распад надазотистой кислоты происходит как радикальная реакция по схеме:

$$HOONO \rightarrow HO + NO_2,$$

$$HO + NO_2 \rightarrow HNO_3.$$

Между тем нет сомнения, что надазотистая кислота может образовываться без участия протона. Это доказывает кинетическое уравнение (1), в котором первый член не зависит от концентрации водород-иона. С другой стороны, предположение о каталитической роли протона в образовании надазотистой кислоты не дает сколько-нибудь правдоподобной картины химического превращения. Оно приводит авторов [1] к маловероятной форме промежуточного комплекса с двухвалентным азотом в виде $^{\delta+}HO - N - OH^{\delta+}$.

Во всех отношениях более вероятно, что протон участвует в стадии разложения надазотистой кислоты, заменяя собой вторую молекулу HNO_2, действующую в первом потоке реакции.

Однако основной довод в пользу радикального механизма реакции английские авторы находят не в кинетических отношениях, а в результатах их работы по изучению продуктов реакции между надазотистой кислотой и органическими соединениями [4, 1].

В самом деле, как показал в свое время Трифонов [5], смеси H_2O_2 и HN_2 легко реагируют с различными органическими соединениями ароматического характера. Авторы [1], анализируя продукты таких реакций, находят в них соединения, указывающие на радикальный механизм их образования, например бензилхлорид, дифенил и нитрофенолы. Эти наблюдения должны, конечно, считаться достаточным доказательством того, что надазотистая кислота, подобно N_2O_4 [6], может реагировать по радикальной схеме. Однако из этого еще не следует, что надазотистая кислота всегда и во всех случаях, в частности, при ее превращении в азотную кислоту в водной среде должна реагировать путем образования радикалов.

Наоборот, надо считать невероятным, чтобы изомеризация надазотистой кислоты протекала по радикальному механизму, потому что, как мы видели, катализатором этой реакции является не радикал, а водород-ион. Как известно, водная среда вообще не очень благоприятна для развития радикальных реакций. Настоящий радикальный распад надазотистой кислоты, может быть, и имеет место в водном растворе, но реакция этим путем идет относительно медленно и, судя по кинетическим данным, не имеет значения по сравнению с быстрой реакцией разложения надазотистой кислоты, протекающей при участии водород-иона.

Не исключена даже, вероятно, возможность, что некоторые реакции надазотистой кислоты с ароматическими соединениями протекают по ионоидному механизму через нитроний-катион. Хафпенни и Робинсон отказываются допустить такой механизм, считая, что нитроний-катион не может существовать в водном растворе. Надо, однако, иметь в виду, что при действии протона на надазотистую кислоту получается промежуточный комплекс, который представляет собой нитроний-катион в состоянии образования:

$$HOONO + H^+ \rightarrow HOO\overset{+}{N}O \atop \quad\quad H$$

При встрече с молекулами воды этот комплекс дает азотную кислоту, но, встретясь с молекулой органического соединения, он может перевести ее в нитропроизводное.

Необходимо, я думаю, учитывать эту возможность при анализе реакции нитрования органических соединений смесями перекиси водорода и азотистой кислоты.

Академия наук УССР
Институт органической химии
Киев

Поступила
22.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Halfpenny, P. Robinson, Journ. Chem. Soc., 928, 1952.
2. Е. А. Шилов, З. С. Степанова, Журн. физ. химии, 24, 820, 1950.
3. Е. Шилов, Журн. физ. химии, 25, 1137, 1951.
4. E. Halfenny, P. Robinson, Journ. Chem. Soc., 939, 1952.
5. И. Трифонов, Zs. anorg. allg. Chem. 124, 123, 1922.
6. А. И. Титов, Усп. химии, 21, 881, 1952.

К ФЛУКТУАЦИОННОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ КАПЕЛЬ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ПЛОХО ПРОВОДЯЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

(ОТВЕТ НА ЗАМЕЧАНИЯ И. З. ФИШЕРА [1])

Г. Л. Натансон

Автором [2—4] и М. А. Леонтовичем [5] были выведены полутермодинамическим методом формулы для вычисления тепловых флуктуаций плотности заряда в растворах электролитов. В частности, для объема сферической формы радиуса R была получена следующая формула для среднего квадрата заряда объема:

$$\overline{\sigma^2} = \frac{1}{2\varkappa q}\left(\varkappa^2 R^2 e^{-2\varkappa R} + 2\varkappa R e^{-2\varkappa R} + e^{-2\varkappa R} + \varkappa^2 R^2 - 1\right), \quad (1)$$

(где $\varkappa$ — обратный дебаевский радиус, $q = \frac{\varepsilon^2}{DkT}$, а σ выражено в элементарных единицах. В работах [2—5] границы применимости формулы (1) остались неисследованными.

Недавно И. З. Фишер [1, 6] показал, что формула (1) может быть получена статистическим методом Н. Н. Боголюбова [7] при использовании первого приближения разложения бинарной функции распределения по степеням $\beta = \varkappa q$

$$F_2(r) = 1 \mp \beta\frac{e^{-\varkappa r}}{\varkappa r} + \ldots \quad (2)$$

где r — расстояние между взаимодействующими частицами, а верхний или нижний знаки соответствуют взаимодействию одноименных или разноименных ионов) и пришел на этом основании к выводу, что формула (1) справедлива лишь при $\beta \ll 1$ и $R \gg q$. Однако из вида разложения для F_2 следует только, что необходимым условием пригодности (2) является $\beta/\varkappa r = q/r \ll 1$. Поэтому на основании вида (2) нельзя еще сделать заключений о границах применимости формулы (1) по величине концентрации. Для решения этой задачи следовало бы вычислить значение $\overline{\sigma^2}$ при более высоких приближениях для F_2 и тем самым выяснить, при каких концентрациях формулы высших приближений для $\overline{\sigma^2}$ переходят в формулу первого приближения. При этом для симметричного электролита, как показано в [6], поправка к формуле (1) должна появиться только в третьем приближении. Поскольку такой расчет еще не выполнен, вопрос о границах применимости формулы (1) остается открытым.

Существенно отметить, что результат подобного расчета для флуктуаций заряда, в отношении допустимых пределов концентраций, может оказаться иным, чем при расчете термодинамических функций электролитов, приводящем при использовании первого приближения для F_2 к формулам теории электролитов Дебая. Это связано с тем, что при расчете термодинамических функций электролитов существенными для проблемы являются взаимодействия на расстояниях r порядка радиуса ионной атмосферы $\varkappa^{-1}$, которые увеличиваются с уменьшением концентрации $\left(\frac{q}{r} \cong \varkappa q = \beta \ll 1\right)$, а при расчете флуктуаций заряда существенны взаимодействия на расстояниях r порядка линейных размеров R флуктуационного объема, которые независимы от концентрации.

В работах [3, 4] автором были также экспериментально изучены электрические заряды капель, получающихся при механическом распылении жидкостей, с целью проверки высказанного в [2] предположения, что заряды распыляемых капель могут представлять собой флуктуационные заряды элементарных объемов внутри жидкости, из которых происходят образующиеся капли (а не с целью проверки правильности теоретической формулы (1), как это излагается в [1]). В [3] было показано, что при распылении плохо проводящих жидкостей при $\varkappa R < 1$ получается удовлетворительное согласие с теорией флуктуационной зарядки капель. В [4] было найдено, что при повышении электропроводности распыляемой жидкости наблюдается эффект обратного

разряда отделяющихся от массы жидкости капель, который обусловливает появление максимума на кривой зависимости среднего заряда капель от концентрации ионов. Однако даже в области концентраций, при которых эффект разряда еще не проявляется при $\varkappa R > 1$, заблюдаемые заряды капель не согласуются с формулой (1), а соответствуют значительно более сильным флуктуациям, которые могут возникать, когда можно пренебречь взаимодействием между ионами (для одно-одновалентного электролита $\overline{\sigma^2} = 2NV$, где N — среднее число ионов одного знака в 1 см^3, а V — величина флуктуационного объема). Последний результат в отношении характера зависимости среднего заряда капель от их объема был позднее подтвержден в еще большем интервале размеров капель Доддом [8].

И. З. Фишер в цитированной заметке [1] высказывает также сомнение в законности сопоставления с формулой (1) экспериментов, проведенных в [4], на том основании, что исследованные в [4] концентрации выше соответствующих условию $\beta \ll 1$. Хотя вопрос о необходимости выполнения условия $\beta \ll 1$ для возможности применения формулы (1), как указано выше, еще остается открытым, тем не менее следует указать, что это возражение основано на недоразумении, так как исследованная в [4] область концентраций в интервале ниже соответствующих проявлению эффекта разряда, которая только и представляет интерес для сравнения с формулой (1), удовлетворяет даже условию $\beta \ll 1$. Так, для растворов в трикрезилфосфате, дибутилфталате и касторовом масле условие $\beta \ll 1$ выполняется при $N \ll 9 \cdot 10^{16}$, $6 \cdot 10^{16}$ и $2 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ соответственно, а исследованные в [4] в интересующей нас области концентраций тринадцать растворов в этих растворителях имели N от $1 \cdot 10^{14}$ до $3 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$.

То обстоятельство, что заряды распыляемых капель плохо проводящих жидкостей отвечают флуктуациям, для которых можно пренебречь взаимодействиями ионов, указывает, повидимому, что флуктуации, обусловливающие заряд капель, являются более сильными, чем тепловые. В [4] было высказано предположение о возможном влиянии на величину флуктуаций механической энергии внутреннего турбулентного движения распыляемой жидкости, которая согласно неоднократно высказывавшимся взглядам ответственна за самый процесс распыления. Для того чтобы показать, что турбулентное перемешивание действует в направлении приближения величины флуктуационного заряда к значению, соответствующему отсутствию взаимодействия между частицами, воспользуемся обобщенным уравнением диффузии Смолуховского, которое для вероятности w нахождения частицы в точке x дает

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{D \partial w}{\partial x}\right) - \frac{\partial w \gamma f(x)}{\partial x},$$

где D — коэффициент диффузии частицы, γ — ее подвижность, а $f(x)$ — систематическая сила, действующая на частицу. В стационарном состоянии

$$D \frac{\partial w}{\partial x} - w \gamma f(x) = \text{const}. \tag{3}$$

Если в качестве координаты x взять расстояние между двумя частицами r, а в качестве $f(r)$ — равнодействующую сил взаимодействия между частицами, стремящуюся изменить расстояние r, и положить при $r = \infty$ $w = w_0$; $f(r) = 0$ и $\frac{\partial \omega}{\partial r} = 0$, то const $= 0$ и (3) дает

$$F_2(r) = \frac{w(r)}{w_0} = \exp\left(\int_{\infty}^{r} \frac{\gamma f(r)\, dr}{D}\right), \tag{4}$$

где $F_2(r)$ есть бинарная функция распределения частиц.

Флуктуации заряда в объеме V для одно-одновалентного электролита выражаются через $F_2(r)$ формулой [1, 6]

$$\overline{\sigma^2} = 2NV + 2N^2 \int_V \int_V [\overset{-}{F_2}(r) - \overset{+}{F_2}(r)]\, dV_1\, dV_2, \tag{5}$$

где $\overset{-}{F_2}$ соответствует взаимодействию одноименных, а $\overset{+}{F_2}$ — разноименных ионов, dV_1 и dV_2 — элементы объема в точках, где расположены взаимодействующие частицы. В этой формуле первый член справа соответствует флуктуациям при отсутствии взаимодействия, а второй член выражает влияние сил взаимодействия. Из (4) видно, что при увеличении D влияние второго члена уменьшается. Если диффузия имеет тепловой характер ($D = \gamma kT$), то увеличение D соответствует увеличению температуры и формула (1) показывает, что при $\varkappa R \ll 1$ ($\varkappa \sim T^{-1/2}$) влиянием второго члена можно пренебречь. Если (в масштабе R) преобладает турбулентная диффузия, то D есть коэффициент

турбулентной диффузии. Вследствие зависимости последнего от r строгое вычисление $\overline{\sigma^2}$ для турбулентных флуктуаций затруднительно, однако (4) и (5) показывают, что с увеличением степени турбулетности жидкости величина флуктуаций заряда увеличивается, стремясь к значению, соответствующему отсутствию взаимодействия между частицами.

Поступила
31.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Фишер, Журн. физ. химии, 26, 1212, 1952.
2. Г. Л. Натансон, ДАН, 53, 119, 1946; 59, 83, 1948.
3. Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, 23, 304, 1949.
4. Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, 25, 779, 1951.
5. М. А. Леонтович, ДАН, 53, 115, 1946.
6. И. З. Фишер, ЖЭТФ, 22, 513, 1952.
7. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, ГТТИ, 1946.
8. E. Dodd, Bull. Amer. Phys. Soc., 26, № 8, 1951.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОТКРЫТИИ УРАВНЕНИЯ РАСТВОРЕНИЯ

М. С. Ничик

При изучении вопроса о кинетике растворения по иностранной литературе, да и по отечественной, создается впечатление, что первыми вывели уравнение для кинетики растворения твердого тела американские ученые Нойес и Уитней в конце 1897 г. (см. J. Amer. Chem. Soc. 19, 930—934, 1897, а также Z. phys.Chem. 23, 689—692, 1897). Уравнение растворения твердого вещества в его растворе Нойес и Уитней вывели на основании очень небольшого экспериментального материала по исследованию растворения бензойной кислоты и хлористого свинца. Приняв за основу процесса растворения явления диффузии и применяя уравнение Фика, они вывели такое уравнение:

$$-\frac{dx}{dt} = c(s - x), \tag{1}$$

где s — концентрация насыщенного раствора, x — концентрация данного раствора в момент t, c — постоянная растворения, t — время растворения.

Первые работы по теории растворения твердых тел были выполнены в лаборатории великого русского химика Д. И. Менделеева в 1881 г. двумя научными сотрудниками И. Богуским и Н. Каяндером.

Изучая растворение цинка в кислотах, И. Богуский и Н. Каяндер первыми вывели уравнение растворения, формально имеющее вид уравнения 1-го порядка

$$d(h) = ky\,(dt), \tag{2}$$

где h — количество растворяемого цинка, k — постоянная растворения, y — концентрация кислоты, t — время растворения.

Таким образом в уравнении И. Богуского и Н. Каяндера впервые была сформулирована основная задача кинетики растворения, изложенная Н. Каяндером в журнале Русского физико-химического общества за 1880 г., 12—16; за 1881 г., 13—381, за 1884 г., 13—246. Первым, кто поднял вопрос о приоритете открытия уравнения растворения русскими учеными И. Богуским и Н. Каяндером, является М. В. Товбин и О. М. Барам в его диссертации 1949 г. на тему: «К вопросу о диффузионной теории кинетики растворения».

При более тщательном изучении этого вопроса в русской литературе нами обнаружено, что научно обоснованное уравнение растворения было выведено и обосновано русским ученым — профессором Харьковского технологического института Александром Николаевичем Щукаревым в начале 1896 г., изложенное в его статье «Распределение веществ между двумя несмешивающимися растворителями» в журнале Русского физико-химического общества, апрель, 1896 г., т. 28, стр. 514—604.

Скорость растворения твердого тела в растворителе А. Н. Щукаревым, на основании значительного экспериментального материала, была представлена таким уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\Pi\,(a - c), \tag{3}$$

где k — коэффициент растворения; c — концентрация раствора в данный момент; a — предел растворимости; П — действующая поверхность твердого тела.

А. Н. Щукарев, заканчивая свою статью, указывал, что, даже не прибегая к гипотезе осмотического давления и гипотезе о состоянии вещества, можно объяснить процесс растворения при помощи молекулярно-кинетических представлений.

Сравнивая эти два уравнения растворения (1) и (3), видим, что в уравнении (1) Нойеса и Уитнея скорость растворения зависит только от коэффициента растворения (c) и от степени насыщения раствора ($s - x$). Согласно теории А. Н. Щукарева скорость растворения зависит не только от этих двух факторов, но еще и от действующей поверхности растворяемого тела. Ошибка Нойеса и Уитнея была исправлена

позже, в 1900 г. работами Бруннера и Толлочко, которые и внесли в уравнение недостающую действующую поверхность растворяемого тела F.

После исправления уравнение Нойеса и Уитнея будет иметь такой вид:

$$-\frac{dx}{dt} = cF(s - x), \tag{4}$$

где F — действующая поверхность растворяемого тела. Следует отметить не только различие уравнений, предложенных А. Н. Щукаревым в 1896 г. и Нойесом и Уитнеем в 1897 г., но и различие в понимании ими природы процесса растворения.

А. Н. Щукарев объяснял явление растворения как сложный процесс, зависящий не только от природы растворяемого вещества и растворителя, но и от течения процесса растворения.

А. Н. Щукарев вывел свое уравнение растворения (3), учитывая сложный механизм процесса и ставя своей задачей создание количественной теории, не зависящей от гипотез о состоянии участвующих в процессе веществ, тогда как Нойес и Уитней явление растворения представляют только как диффузионный процесс, подчиняющийся уравнению Фика. На основании уравнения Фика ими и было выведено уравнение растворения (1).

Дальнейшая судьба этих уравнений (1) и (3) различна.

Уравнение растворения А. Н. Щукарева было напечатано в апрельском номере ЖРФХО за 1896 г. и вызвало научную полемику, особенно со стороны А. А. Яковкина и других, которые выступили на заседании Русского физико-химического общества 7 ноября 1896 г., а также на страницах журнала, против этого уравнения. Однако в защиту уравнения А. Н. Щукарева выступил А. А. Байков, который указал на правильность уравнения А. Н. Щукарева, во всех случаях, кроме случая, когда растворяемые вещества взаимодействуют.

Уравнение Ноейса и Уитнея было исправлено работами Бруннера и Толлочко. Нернст в 1904 г. обосновал это уравнение и распространил его на все гетерогенные процессы растворения и кристаллизации и, таким образом, обосновал теорию растворения и кристаллизации. В дальнейшем в литературе разными авторами теория растворения и соответствующее уравнение всегда приводятся как работа Нернста — Нойеса.

Последующие работы по изучению процесса растворения показали ошибочность теории Нернста. Так, уже в 1904 г. Шур, исследуя легко растворимые соли, предложил уравнение, отличное от уравнения Ноейса и Уитнея:

$$-\frac{dx}{dt} = k \lg \frac{s}{x}, \tag{5}$$

где значения x, t и s те же, что и в уравнении (1).

Несоответствие теории Нернста — Нойеса опытным данным находим в работе Эриксона — 1898 г., Аурена — 1901 г., Пальмера — 1906 г., Майер-Вильдермана — 1909 г., Марка — 1910 г., В. М. Фишера — 1913 г., Е. Н. Гапона — 1929 г., Друкера — 1933 г. и др.

Е. Н. Гапон в своей работе «Кинетика выделения солей из пересыщенных растворов» в журнале Русского физико-химического общества, часть хим., 1929, т. 618—10, стр. 2319—2326 пишет:

«Кристаллизация целого ряда веществ оказалась не подчиняющейся основному закону Нернста — Нойеса. Скорость кристаллизации пропорциональна второй степени пересыщения, а не первой»:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \cdot \Pi (a - c)^2, \tag{6}$$

где обозначения c, a, k, Π и t те же, что и в уравнении (3).

Работа Нойеса и Уитнея вышла более, чем через 16 лет после выхода из печати работы И. Каяндера, и через год после напечатания работы А. Н. Щукарева и даже позже научной полемики вокруг уравнения растворения, проходившей не только в научных кругах русской общественности, но и в русских журналах.

Несмотря на такую известность уравнения А. Н. Щукарева, ни Нойес и Уитней, ни Нернст, излагая тот же вопрос и давая почти такое же уравнение, хотя и менее совершенное, не указывают в списке использованной литературы работ Н. Каяндера и А. Н. Щукарева.

Если Нойес и Уитней и Нернст не ссылаются на работы Н. Каяндера и А. Н. Щукарева, то это можно понимать как то, что они и не претендовали на научное открытие или оригинальность даваемого ими уравнения. Закрепление приоритета открытия уравнения растворения за Нойесом и Уитнеем в русской литературе, иногда следующей за ошибочной и тенденциозной иностранной традицией, нельзя считать правильным и допустимым.

Уманский сельскохозяйственный институт

Поступила 8.III.1952

О ТЕОРИИ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ Н. А. ШИЛОВА И Д. В. АЛЕКСЕЕВА И ЕЕ ДАЛЬНЕЙШЕМ РАЗВИТИИ

Н. С. Акулов

«Обстоятельства сложились так, что мы не можем ожидать вполне беспристрастной оценки заслуг наших ученых со стороны Запада, в особенности, если там приходится решать спор между соотечественниками и русскими»,— так с горечью писал в свое время выдающийся русский химик В. В. Марковников.

В этих условиях, особенно теперь, когда советские ученые сделали новый огромный вклад в мировую сокровищницу науки, когда наша общественность ясно понимает значение защиты приоритета отечественной науки, долгом каждого советского ученого является — активно бороться за объективное освещение истории науки.

В последние годы со всей остротой встал вопрос о приоритете в открытии и создании теории цепных реакций. Эта теория лежит в настоящее время в основе учения о горении, в основе важнейших разделов учения о скоростях химических превращений. Идеи и концепции цепной теории в 1939 г. были применены к ядерным реакциям. Это значительно ускорило решение вопроса об использовании атомной энергии. Вот почему вопрос о том, какой стране принадлежит приоритет в создании основ этой теории, имеет принципиальное значение.

Открытие цепных реакций и создание основ теории цепных реакций до 1944 г. во всех публикациях у нас и за рубежом приписывалось Боденштейну и датским ученым Христиансену и Крамерсу. Так, например, в книге Н.Н. Семенова «Цепные реакции» [1] мы читаем (стр. 19): «Представление о цепи реакций впервые появилось в работе Боденштейна в 1913 г.» И далее: — «уже давно возникло некоторое недоразумение..., которое привело в 1923 г. Христиансена и Крамерса к первой общей формулировке цепной теории» (стр. 22).

До 1944 г., казалось, не было оснований не доверять объективности и компетентности того освещения вопроса, которое было дано в книге Н. Н. Семенова, изданной на русском и английском языках. В соответствии с этим и зарубежные, и советские ученые излагали историю вопроса в том же духе. При этом Боденштейна, Христиансена и Крамерса отмечали в качестве основоположников первой теории и указывали, что дальнейшее развитие цепной теории горения, а также идея разветвленных цепных реакций были даны в работах Н. Н. Семенова.

В 1944 г., обратившись к анализу более ранних работ, мы установили, а затем в ряде докладов и статей в печати документально было показано [2], что основы цепной теории в действительности были созданы выдающимся советским химиком Н. А. Шиловым [3], который в 1905 г. за 8 лет до начала работ Боденштейна и за 18 лет до работы Христиансена и Крамерса опубликовал монографию, где на протяжении 300 страниц с исключительной последовательностью и полнотой излагаются основы цепной теории.

Н. А. Шилов исходил из весьма плодотворной идеи о сопряжении реакций, при котором одна реакция в данной среде может «индуцировать», т. е. вызвать новую реакцию в той же среде. При определенных условиях эта вторая реакция может индуцировать третью, эта—четвертую и т. д. Таким образом мы получаем «цепь реакций».

Н. А. Шилов впервые в мировой литературе дал ставшую теперь общепризнанной классификацию цепных реакций, теоретически и экспериментально установил важнейшие их классы, открыл основные законы и экспериментально их проверил. По своей общности и точности, по правильности своих концепций это теоретическое и экспериментальное исследование в области цепной теории (без учета диффузии активных центров) является непревзойденным до сих пор.

В 1913 г. через 8 лет после опубликования монографии Н. А. Шилова появились в печати весьма интересные исследования Боденштейна в направлении применения концепций цепной теории к фотохимическим реакциям. Однако Нернст совершенно ясно показал ошибочность предложенной Боденштейном схемы цепных процессов*. В этих условиях приписывать Боденштейну роль основоположника в создании цепной теории является и неверным, и несправедливым в отношении заслуг отечественной науки.

---

* Следует отметить, что конкретные цепные схемы являются до сих пор наименее обоснованным разделом теории.

В последнее время нам удалось установить, что вместе с работами Н. А. Шилова обычно замалчиваются и фундаментальные исследования Д. В. Алексеева по цепной теории горения и взрывчатости, по теории пределов распространения взрывов.

Д. В. Алексеев в своей монографии, опубликованной в Москве в 1915 г. [4], показал, что распространение взрывов идет по принципу «эстафеты», т. е. следующим образом: активная частица, образовавшаяся в результате реакции, при соударении передает энергию молекуле горючего. В результате появляются две активных частицы, которые передают свою энергию новым молекулам горючего, вызывая дальнейшие аналогичные превращения и т. д. По современной терминологии такой процесс называют цепным разветвленным или самоиндуктивным.

На основе этих, теперь общепринятых представлений о цепи или волне превращений Д. В. Алексеев впервые в мировой литературе дал теорию предела распространения взрывов и вывел уравнение, которое выражает минимальное давление, ниже которого распространение взрыва невозможно.

Применение аналогичных концепций дало возможность сделать новый шаг вперед. Именно — в период 1927—1934 гг. Н. Н. Семенов дал теорию нижнего предела воспламенения. Здесь дополнительно была учтена роль размеров того пространства, в котором протекает реакция.

Развивая концепции Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева, а также установив новые общие уравнения цепной диффузии, нам удалось создать теорию горения во всей области как низких, так и высоких давлений; это значительно содействовало решению ряда практически важных проблем.

Кинетика, катализ, горение и взрывы, фотохимические процессы, ядерные цепные реакции, полимеризация—вот те основные области, которые являются предметом изучения в современной теории цепных процессов. Во всех этих процессах имеется то общее, что в их развитии играют решающую роль:

1) активные частицы промежуточных соединений A', A'' и т. д., как, например, радикалы, атомы, нейтроны, неустойчивые комплексы и т. д.;

2) циклы превращений активных частиц друг в друга при их движении в активной среде, состоящей из исходных продуктов A, B,... В случае гомогенного катализа активные частицы A', A'', играющие роль катализатора, заранее вводятся в реагирующую систему.

В случае цепных реакций в химии (в узком смысле этого понятия) эти частицы могут возникать в самой системе их исходных веществ за счет первичной реакции. В остальном природа этих частиц может быть крайне ранообразной. Независимо от этого, в рассмотрение вводятся концентрации частиц u_i и выявляются их изменения в пространстве и времени; (индекс $i=1, 2, 3, \ldots, N$, где N равно числу различных типов активных частиц в цикле, N — всегда больше единицы (многоцентровая проблема, не сводимая к одноцентровой). При этом учитываются условия на границах. Так, например, если активные частицы при подходе к поверхности, ограничивающей систему, или к поверхности отрицательного катализатора нацело поглощаются или вылетают во внешнее пространство, то концентрации u_i на границах равны нулю ($u_i = 0$).

Современная теория вынуждена учитывать и более сложные случаи, например, случаи, в которых при ходе процесса одни частицы гибнут на стенках, а другие здесь зарождаются (сопряжение цепей в объеме и на стенках).

К такой общей постановке проблемы теория цепных процессов начала развиваться после того, как в 1947 г. нами были найдены общие уравнения, учитывающие взаимные превращения и диффузию активных частиц. В случае необходимости в эти уравнения могут быть введены (справа) члены $\operatorname{div}(u_i, v)$, характеризующие конвекцию (v — скорость движения среды, в котрой идет процесс) [5].

Современная теория дает возможность решать различные проблемы развития указанных классов цепных процессов [5].

В силу общности основных черт цепных процессов (цикличность превращения и активность промежуточных продуктов) развитие теории могло начаться с какого-нибудь конкретного класса цепных реакций. Так это и было исторически. Особенно удобным для этой цели оказались реакции в жидкой фазе, так как в этом случае тепловое ускорение реакций, осложняющее характерные черты цепных процессов, можно исключить. Роль стенок здесь также сведена к минимуму.

В этом случае концентрации u_i оказываются функциями только времени и не зависят от того, где мы измеряем концентрацию u_i — в центре сосуда или ближе к его стенкам.

В газовой фазе дело обстоит значительно сложнее вследствие большой скорости диффузии и каталитического воздействия стенок. В результате u_i оказываются функциями x, y, z и t. Поэтому не случайно, что теория цепных процессов начала развиваться впервые применительно к реакциям в жидкой фазе, где u_i не зависит от x, y, z. Историческая заслуга создания основ цепной теории на примере реакций в жидкой фазе с учетом всех важнейших элементов, характерных для современной теории (за исключением явлений диффузии и конвекции), принадлежит Н. А. Шилову (1905 г.).

Заметим, что современная теория цепных процессов (в которой учитывается зависимость u_i от x, y, z) позволяет рассматривать явления катализа как частный слу-

чай, когда один промежуточный продукт заранее вводится в систему и его концентрация остается в первом приближении неизменной [5].

В общем случае в ходе цепных процессов имеется первичная реакция зарождения промежуточных продуктов A' из исходных A и B:

$$A + B = A' + B'.$$

A' здесь такой промежуточный продукт — «индуктор», который далее инициирует цепь. В отличие от катализатора K концентрация индуктора A' может и падать и нарастать в ходе процесса. Изучение этих изменений и является главной проблемой теории Н. А. Шилова, так же как и современной теории цепных процессов. Если цепи обрываются чаще, чем зарождаются, мы имеем уменьшение концентрации A' (а также A'', A''',...) со временем. Если вследствие разветвлений концентрация A' растет, мы получаем начальное ускорение и период индукции. После работ Н. А. Шилова быстро начали развиваться другие разделы теории цепных процессов.

Через десять лет (1915 г.) Д. В. Алексеевым была создана первая цепная теория взрывчатости газовых смесей и дана молекулярно-кинетическая модель развития цепей применительно к определению взрывных пределов. Параллельно за рубежом, начиная с 1913 г., началось развитие цепной теории фотохимических процессов.

К сожалению, последующие авторы или не знали, или замалчивали исторические заслуги нашей науки. Когда это вскрылось, некоторые из них (Н. Н. Семенов) прибегли к различным приемам дезориентации широких кругов читателей путем голого отрицания заслуг Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева в открытии и создании теории цепных процессов.

Вследствие этого вопрос о приоритете в создании основ цепной теории приобрел не только крупное научное, но и общественное значение.

У всякого автора, естественно, есть свои предшественники. Различные идеи в каждой области накапливаются постепенно. И тем не менее в развитии каждой области есть свои «узловые точки», когда из разрозненных идей создается теория. В соответствии с этим и в развитии теории цепных процессов у Н. А. Шилова были свои предшественники. Например, первый примитивный анализ циклических процессов был дан Гаркуром и Эссоном, явления химической индукции были вскрыты с большой ясностью в работах Кесслера и др., роль сопряженного окисления — в работах Шенбейна и А. Н. Баха.

Н. А. Шилову принадлежит заслуга создания из этих разрозненных элементов теории «сопряженных процессов, в которых превращения индуктора представляют замкнутый цикл» (стр. 13 [3]). Такого рода превращения и получили в настоящее время название цепных*. При этом Н. А. Шилов проводит ясное разграничение между индуктором и катализатором, отмечая, что индуктор как ускоритель процесса, в отличие от катализатора, «образуется во время самого процесса» (стр. 13).

Далее он вводит классификацию в открытой им области процессов, получивших (позднее) название «цепных»*.

1. Концентрация индуктора убывает во время процесса ($J > 0$).
2. Концентрация индуктора остается неизменной во время процесса ($J = \infty$).
3. Концентрация индуктора возрастает по мере взаимодействия. Случай самоиндукции, характеризующийся начальным ускорением (стр. 14) ($J < 0$).

Согласно современным представлениям, цепные процессы характеризует, в первую очередь, возможность наличия первичной реакции, зарождающей цепь. У Н. А. Шилова она представлена в следующем виде:

$$A + B = A' + B'.$$

Слева — исходные продукты, справа — индуктор A' и, кроме того, конечный инертный продукт всего процесса B'.

Особенно важно отметить, что промежуточным продуктом называют тот активный конечный продукт предыдущей реакции, который вступает в последующую реакцию. Из двух продуктов A' и B' в последующие реакции по Н. А. Шилову вступает только A'. Поэтому он является промежуточным, а B' является инертным продуктом, далее в реакцию не вступающим. Однако, если не учитывать рекомбинаций и других факторов, ведущих на поздних стадиях реакций к гибели A', то концентрация A' может нарастать пропорционально B'. В первом приближении это имеет место в случае самоиндуктивных или, что то же, разветвленных процессов. Поэтому в случае этих процессов и Н. А. Шиловым, и Н. Н. Семеновым, используется условие:

* Толчок к введению этого термина был дан Н. А. Шиловым, который называл активные центры A', A'',... звеньями.

Скорость нарастания A' является линейной функцией нарастания B'. При этом B' обычно обозначается через x.

Так, например, при окислении H_2 имеем $B' = H_2O$. Между тем в качестве A' можно принять H (атомарный водород). Однако вследствие разветвлений H накапливается в ходе процесса, подобно H_2O. Поэтому концентрация H может накапливаться к концу основного цепного процесса, за которым после израсходования O_2 (при смесях, бедных кислородом) и далее следуют рекомбинации $H + H + M \rightarrow H_2 + M$.

Принципиальное отличие A' и B' сказывается по Н. А. Шилову в том, что A' далее вступает в реакцию, давая новые активные продукты:

$$A' + A \rightarrow A''.$$

Например, в современной схеме реакции $H_2 + O_2$ имеем

$$H + O_2 (+ M) \rightarrow HO_2 (+ M),$$

Далее A'' вступает в реакцию по схеме Н. А. Шилова:

$$A'' + B \rightarrow A' + B'.$$

Например *,

$$HO_2 + H_2 \rightarrow 2OH + H;$$

или же

$$HO_2 + H_2 \rightarrow OH + H_2O$$

и вслед затем

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H:$$

Таким образом снова восстанавливается первичная форма индуктора H, который будет накапливаться вместе с H_2O.

Радикалы H, OH, HO_2 и др. здесь не могут быть, как правило, выделены в свободном состоянии. Это обстоятельство, характерное для современных цепных схем, отмечает и Н. А. Шилов, говоря, что для рассматриваемого им класса процессов характерно «вовлечение в реакцию тех промежуточных продуктов, которые по своей неустойчивости или малой концентрации не могут быть выделены в свободном состоянии». «Заставляя эти продукты входить во взаимодействие с посторонними веществами, мы получаем представление об их составе, свойствах и об истинном ходе химической реакции. Поэтому исследование сопряженных реакций можно применить как метод изучения природы и состояния веществ в интимный момент химических превращений» (стр. 304).

Все развитие современной теории и шло именно по этому пути.

Итак, резюмируя, мы видим, что первая полная теория гомогенных цепных процессов без учета диффузии была дана Н. А. Шиловым [3].

Вслед затем в 1915 г. Д. В. Алексеев [4] провел фундаментальное исследование по распространению пламени в газах и впервые дал цепную теорию предельных условий для возможного распространения пламени. Применяя понятия длины свободного пробега и дезактивации вследствие излучения, Д. В. Алексеев теоретически вывел то критическое давление газа, ниже которого пламя перестает распространяться (верхний предел распространения пламени). Д. В. Алексеев провел также подробное исследование влияния инертных примесей на верхний предел распространения пламени.

Далее, в 1923 г. Христиансен и Крамерс применили идею цепного механизма Д. В. Алексеева для объяснения пределов самовозгорания, т. е. тех критических условий, при которых газ перестает самовозгораться.

В 1926 г., в развитие работ Д. В. Алексеева, Ю. Б. Харитон и Вальта провели исследование по влиянию инертных примесей на нижний предел самовозгорания. Вслед за тем Загулин и Н. Н. Семенов установили эмпирическую формулу для нижнего предела самовозгорания, т. е. того критического давления, ниже которого самовозгорание не имеет места. Для объяснения нижнего предела Н. Н. Семенов предполо-

---

* Из данных Н. А. Шиловым примеров видно, что под A'' он понимал совокупность промежуточных продуктов, возникающих за счет действия A' на A.

жил, что активные центры дезактивируются на стенках сосуда, и при достаточной интенсивности этой дезактивации их регенерация перестает перекрывать первичную убыль. Процесс тогда делается затухающим.

Таким образом возникла проблема расчета гетерогенных цепных процессов, т. е. таких процессов, в развитии которых существенную роль играет поверхность твердого тела (катализатора, введенного в систему).

Несмотря на большое число работ различных авторов (Н. Н. Семенова, В. Бурсиана и В. Сорокина, Льюиса и Эльбе), в которых обсуждались и рассчитывались отдельные примеры гетерогенных цепных процессов и давалось обоснование полученных эмпирических закономерностей, до последних лет не удалось дать уравнений цепной диффузии, которые позволяли бы по заданной схеме реального цепного процесса рассчитать его кинетику. Впервые проблема эта была решена нами в 1945—1948 гг. [5], после того как были найдены уравнения цепной диффузии. Это позволило впервые дать общую теорию цепных процессов и обосновать возможность количественных расчетов реальных цепных реакций, что имеет исключительно важное практическое и теоретическое значение. В целях решения и уточнения вопросов, связанных с развитием теории цепных процессов, в этой работе мы даем сопоставление формул Н. А. Шилова и Н. Н. Семенова, а затем даем более подробное изложение основных результатов Д. В. Алексеева и их сопоставление с результатами Н. Н. Семенова.

Основные соотношения теории Шилова

Для цепных процессов, в отличие от каталитических и автокаталитических процессов, характерно наличие неустойчивых, химически весьма активных промежуточных соединений A', A'', ... Эти продукты, являясь конечными продуктами предыдущего цикла, являются исходными продуктами следующего цикла. В этом кардинальное отличие промежуточных продуктов от тех инертных или устойчивых конечных продуктов B', которые далее ни в какие реакции не вступают.

Как мы уже отмечали, «циклическими индуктивными», а по современной терминологии «цепными», называются такие реакции, в которых имеет место циклическая регенерация промежуточных продуктов при наличии химической индукции. При этом Н. А. Шилов с исключительной ясностью говорит: «Явления химической индукции представляют не что иное, как вовлечение в реакцию тех промежуточных продуктов, которые по своей неустойчивости или малой концентрации в большинстве случаев не могут быть выделены в свободном состоянии».

Таким образом Н. А. Шилов дал совершенно ясное и точное определение циклических индуктивных реакций и их отличие от каталитических. Регенерирующиеся активные частицы промежуточных продуктов, связывающие цикл с циклом, он называл «звеньями». В соответствии с этим Боденштейн начал называть такие процессы «цепными» (Kettenreaktionen).

Однако тщательный анализ показывает, что введение этого термина не означало открытия нового класса реакций. Такие реакции были не только открыты, но и подробнейшим образом изучены Н. А. Шиловым, значительно более точно и более обще, чем это было сделано последующими авторами, изучавшими отдельные частные случаи.

Заметим, например, что после Н. А. Шилова никто не дал сколько-нибудь строгого определения, что же такое цепные реакции, каковы их специфические особенности, в чем их отличие от каталитических процессов, в чем особое отличие самоиндуктивных (разветвленных) цепных процессов от чисто автокаталитических (хотя они и описываются частично одинаковыми уравнениями). Ответ на всю совокупность этих вопросов можно найти только в монографии Н. А. Шилова, но невозможно найти ни в одной работе или монографии последующих авторов. Н. А. Шилов дал точные ответы и на другие вопросы, возникающие при построении общей полной теории цепных процессов. В соответствии с этим в его монографии даны:

1) общее определение цепных процессов (см. выше);
2) общий вид схемы цепных процессов (стр. 225);
3) классификация цепных процессов (подразделение на три класса): затухающие, стационарные, самоускоренные (по степени регенерации промежуточных продуктов) (стр. 14);
4) уравнение для фактора индукции (длина цепи) (стр. 6);
5) условие перехода от затухающих к самоускоренным цепным процессам (фактор индукции равен бесконечности) (стр. 14);
6) основные уравнения кинетики затухающих (стр. 248—249), стационарных и самоускоренных или, как теперь говорят, разветвленных цепных процессов (стр. 230—231);
7) постановка основной проблемы цепной теории: по данной схеме цепного процесса рассчитать его кинетику, т. е. найти скорость процесса как функцию концентрации исходных продуктов и других факторов. Разработка и применение простейших методов для решения этой проблемы, как, например, решение линейных дифференциальных уравнений в полных производных, Н. А. Шиловым была дана и экспери-

ментальная проверка полученных результатов для двух примеров разветвленных цепных процессов (стр. 230, 231 и далее до 303 стр.).

Н. А. Шиловым в его монографии приведены и исследованы следующие уравнения для решения основных проблем теории цепных процессов:

1) Фактор индукции I или, как теперь говорят, длина цепи

$$I = \frac{\Delta C_{\text{acc}}}{\Delta C_{\text{ind}}} = \frac{\text{убыль исходного продукта}}{\text{нескомпенсированная убыль промежуточного продукта}} = \frac{\text{число звеньев}}{\text{число обрывов цепей}}.$$

Здесь ΔC_{acc} — убыль исходного продукта, равная приросту конечного продукта Δx; через ΔC_{ind} обозначена убыль активного промежуточного продукта, равная (при бимолекулярной реакции) его первичной убыли ΔC_{acc} за вычетом количества регенерированного промежуточного продукта, обозначая последний через ΔC_{reg}, имеем на основе (1)

$$J = \frac{\Delta C_{\text{acc}}}{\Delta C_{\text{acc}} - \Delta C_{\text{reg}}}. \tag{1}$$

Н. А. Шилов, хотя и не вводил особого обозначения для ΔC_{reg}, однако явно учитывал роль регенерации, ибо он указывает, что когда регенерация промежуточного продукта компенсирует его первичную убыль, имеем $\Delta C_{\text{ind}} = 0$ при $\Delta C_{\text{acc}} \neq 0$). Поэтому стационарный процесс выражен Н. А. Шиловым простым условием (стр. 14):

$$J = \infty. \tag{2}$$

Легко видеть, что без учета ΔC_{reg} фактор J не может быть равен бесконечности.

2) Н. А. Шиловым было показано, что кинетика гомогенного цепного процесса может быть рассчитана по данной им схеме при помощи системы линейных дифференциальных уравнений типа:

$$\frac{du_1}{dt} = -a_1u_1 + a_2u_2 \tag{3}$$

и т. д. (Н. А. Шилов отмечает, что такие уравнения применялись и ранее в работе Гаркура и Эссона). Здесь a_1, a_2 — коэффициенты, которые определяются по закону действующих масс; u_i — концентрации промежуточных продуктов.

3) Установлено уравнение для кинетики разветвленного цепного процесса, применимое не только в начальной стадии, но и для более поздних стадий реакций

$$\frac{du}{dt} = ku(A-u), \tag{4'}$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{dx}{dt}. \tag{4}$$

При этом принимается, что прирост промежуточного продукта пропорционален приросту инертного конечного продукта реакции, который далее ни в какие реакции не вступает (его концентрация обозначена через x). Вследствие этого (3) принимает следующий вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(u_0 + x)(A - x), \tag{5}$$

где

$$u_0 = (u)_{t=0} = B.$$

4) Даны примеры результатов интегрирования уравнений типа (3) и (5). Показано, что уравнение типа (2) решается при помощи экспоненциальных функций, причем решение получается в виде суммы экспоненциальных функций (стр. 249):

$$u = C_1e^{k_1t} + C_2e^{k_2t}. \tag{6}$$

В случае затухающего процесса параметры k_1 и k_2 отрицательные.

5) Проинтегрировано уравнение (5) для кинетики самоиндуктивного или, как теперь говорят, разветвленного цепного процесса. При этом дано следующее выражение:

$$t = \frac{1}{k(u_0 + A)} \log \frac{(u_0 + x)A}{(A - x)u_0}. \tag{7}$$

Для начальной стадии реакции, когда концентрация исходных продуктов A велика по сравнению с x, для малой начальной концентрации u_0 активного продукта из уравнения (7), как частный случай вытекает

$$x = u_0\left(e^{\varphi t} - 1\right), \tag{8}$$

где $\varphi = kA$.

Все эти уравнения (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), которые приведены в книге Шилова, широко применялись или без изменений, или для частных случаев в последующих работах Боденштейна, Христиансена и Крамерса и, особенно, Н. Н. Семенова (впрочем, без ссылок на Н. А. Шилова).

В теории Боденштейна применялись формулы (1), (2), (3) и (6). Иных общих формул по кинетике цепных процессов в работах Боденштейна вообще нет.

Если изменить обозначения Н. А. Шилова и учесть, что убыль исходного продукта равна приросту конечного продукта

$$\Delta C_{\text{acc}} = \Delta x$$

и что убыль промежуточного продукта равна его приросту с обратным знаком

$$\Delta C_{\text{ind}} = -\Delta u, \tag{9}$$

то фактор Н. А. Шилова можно переписать в виде:

$$J = -\frac{\Delta x}{\Delta u} = -\frac{\frac{dx}{dt}}{\frac{du}{dt}}. \tag{10}$$

Тот же фактор на основании (1) можно представить также в следующем виде:

$$J = \frac{1}{1-\omega}, \tag{11}$$

где $\omega = \frac{\Delta C_{\text{reg}}}{\Delta C_{\text{acc}}}$ есть число регенерированных молекул индуктора, приходящихся на одну первичную гибель молекулы этого индуктора (вследствие бимолекулярности реакции первичная убыль промежуточного продукта равна убыли исходного продукта).

В соответствии с этим условие стационарности Н. А. Шилова ($J = \infty$) в теории Боденштейна фигурировало в виде:

$$\frac{du}{dt} = 0. \tag{12}$$

В теории Н. Н. Семенова применялись без единой ссылки на первоисточники следующие формулы книги Н. А. Шилова: (1) в виде (10), условие (2) в обозначении $J = \nu$, а также (3), (5), (6), (7), (12) в обозначениях $u \equiv n$.

В теории Н. Н. Семенова без вывода применялись некоторые формулы, связь которых с формулами Н. А. Шилова вследствие изменения обозначений (при беглом обзоре) не очевидна. Так, например, формула для разветвленной цепи (см. стр. 73 [1]) дана без доказательства в следующем виде:

$$J = \nu = \frac{1}{\beta - \delta}, \tag{13}$$

где $\beta + \delta = 1$. Здесь β — вероятность обрыва, а δ — вероятность разветвления. Эта формула относится к сплошь разветвленной цепи, т. е. к частному случаю цепных процессов. В этой книге и других работах Н. Н. Семенова не только не дано вывода формулы (13), но не дано вывода и для длины более общей не сплошь разветвленной цепи (приведенной в главе I [1]).

Действительно, о преобразованиях в главе I говорится, что здесь подробнее изложены «концепции Христиансена и Крамерса». Все эти формулы и главы I, и главы III получаются, как простое следствие формулы Н. А. Шилова. Такой результат является следствием того, что, в отличие от соотношения (13), фактор индукции Н. А. Шилова [формула (1)] является общим выражением для длины цепи, определяе-

мой числом молекул конечного продукта, приходящихся на один обрыв цепи. Между тем формула (13) вытекает как частный случай из формулы (1). Применим эту формулу в виде (11). Здесь ω есть число регенерировавших молекул, приходящихся на каждую первично погибшую. Если δ есть вероятность продолжения цепи, а $\varkappa$ — среднее число регенерирующихся в одном звене молекул, то

$$\omega = \varkappa\delta. \tag{14}$$

Введя выражение для вероятности обрывов $\beta = 1 - \delta$ и учитывая, что Н. Н. Семенов рассматривает сплошь разветвленную цепь, когда $\varkappa = 2$, тотчас находим совершенно строго ту формулу (13), которую Н. Н. Семенов применял, хотя вывода ее не было дано. Таким образом сущность формул Н. Н. Семенова становится тотчас понятной, как только мы обратимся к анализу формул Н. А. Шилова.

Столь же просто можно вывести и другие формулы Н. Н. Семенова на основе двух формул Н. А. Шилова, вводя лишь новые обозначения.

Если учесть скорость первичного зарождения промежуточных продуктов из исходных (это зарождение предусматривается первой реакцией общей схемы Шилова $A + B \to A' + B'$), то формула (10) напишется в следующем виде:

$$\frac{du}{dt} = u_0' - J^{-1}\frac{dx}{dt}. \tag{15}$$

Применяя обозначения, указанные (13), получим

$$\frac{du}{dt} = u_0' + (\delta - \beta)\frac{dx}{dt}.$$

Эта формула и применялась Н. Н. Семеновым для различных расчетов главы III. В частности, из нее при $\frac{du}{dt} = 0$ непосредственно следует формула скорости стационарного процесса

$$\frac{dx}{dt} = \frac{u_0'}{\beta - \delta} \tag{16}$$

(в обозначениях Н. Н. Семенова $u_0' = n_0$).

Мы особенно обращаем внимание читателя на то обстоятельство, что ряд формул в книге Н. Н. Семенова, которые он давал без вывода [например, (23), (15), (16)], вытекают как простое следствие весьма ясных и общих формул Н. А. Шилова для J и $\frac{dx}{dt}$ [см. формулы (1), (4) и др.].

О цепной теории взрывчатости газовых смесей Д. В. Алексеева

Фундаментальное исследование Д. В. Алексеева [4], в котором впервые были заложены основы цепной теории распространения взрывов, все более привлекает к себе внимание не только с точки зрения истории развития теории цепных процессов. Концепции, формулы и опытные данные Д. В. Алексеева сохраняют все свое значение и до сих пор. Мы уверены, что подробное ознакомление с ними широких кругов научной общественности приведет к новым важным исследованиям в данной области и, кроме того, затруднит замалчивание исторических успехов отечественной науки.

Поэтому дополнительно к тому материалу, который изложен в первой части нашей монографии [5], мы считаем необходимым дать еще более подробное освещение теории Д. В. Алексеева. Опыты и теория Алексеева посвящены в основном замечательному эффекту существования предельных давлений горючих смесей, ниже которых пламенная волна перестает распространяться. Этот предел Д. В. Алексеев называет или предельным давлением *или «границей».

В главе «Производство опытов» с подзаголовком «Определение границы. Пламя. Полимеризация» Д. В. Алексеев описывает условия, в которых протекали его опыты. Цилиндрический сосуд заполнялся ацетиленом при различных давлениях и температурах. Поджигание производилось с одного конца раскаленной платиновой проволокой. Пламя от этой проволоки (цитирую [4]), «идущее в другую сторону, приобретает характер пламенной волны, медленно (вблизи от границы) пробегающей из конца в конец весь резервуар и гаснущей у противоположного конца его» (стр. 58). Далее, Д. В. Алексеев говорит, что при повышении давления выше предельного (т. е. выше границы) скорость волны увеличивается.

Краткие результаты своих исключительно обстоятельных опытов Д. В. Алексеев формулирует следующим образом (стр. 20): «Моими собственными опытами удалось установить, что в случае ацетилена для каждой температуры есть определенное давление, ниже которого нельзя спускаться, если мы желаем иметь распространение

---

* Совершенно аналогичные «пределы» имеют место и в случае самовоспламенения.

волны через весь газ, и что это давление находится также в зависимости от диаметра сосуда». Заметим, что опыты по влиянию диаметра на предел самовоспламенения проводились затем Н. Н. Семеновым и его сотрудниками.

Заметим здесь же, что наряду с этим явлением предельных давлений для распространения пламен существуют аналогичные явления предельных давлений и для самовоспламенения. Опыты ведутся аналогично опытам Алексеева, с тем лишь различием, что в этом случае поджигание при помощи накаленной проволоки отсутствует. Находят то предельное давление, при котором перестает наблюдаться вспышка вследствие самовоспламенения (опыты Вольта и Ю. Б. Харитона). (В целях большей точности следует искать то предельное давление, при котором процесс из затухающего превращается в самоускоряющийся).

Цепную теорию горения можно строить применительно или к одним, или к другим «пределам».

Обнаружив явление пределов взрывчатости для реакции разложения C_2H_2, Д. В. Алексеев показывает, что его нельзя объяснить с точки зрения распространения тепла, но лишь при помощи механизма, который теперь называют «цепным». Вот, что говорит Д. В. Алексеев (стр. 21): «Теория взрывной волны, принимающая в соображение только проводимость тепла от слоя к слою и не входящая глубже в самый механизм этой проводимости, совершенно не объясняет нам, почему при низких давлениях распространение волны прекращается». Далее, Д. В. Алексеев вскрывает цепной механизм волны разложения. Именно он говорит: «Если концентрация ацетилена достаточно велика, то разлетающиеся от запала раскаленные частицы угля * имеют достаточно шансов встретиться с молекулами ацетилена раньше своего остывания, своим столкновением они вызывают распадение их на элементы, каковое вызывает разложение дальнейших слоев газа и т. д. Так что через газ пройдет настоящая волна разложения» (стр. 30). При этом «только те частички угля своими ударами заставляют молекулу ацетилена распадаться, которые через радиацию еще не успели уменьшить свою внутреннюю энергию ниже предельной величины» (стр. 30).

Итак, мы видим, что историческая заслуга Д. В. Алексеева действительно очень большая и она состоит в том, что он вскрыл цепной механизм взрывной волны. Не повышение температуры и не радиация вызывает эту волну, как это полагали до работ Д. В. Алексеева, но «распадение молекул C_2H_2 на элементы» (т. е. радикалы и атомы), «каковое вызывает разложение дальнейших слоев газа и т. д.» Это — подлинные слова Д. В. Алексеева, и это — не вскользь брошенная идея, это — математически оформленная концепция, подкрепленная обширными и систематическими опытами. Не излучение вызывает волну разложения, а, наоборот, излучение препятствует распространению разложения, оно обрывает цепную эстафету. По Д. В. Алексееву продукты распадения, в частности, частицы C_n^* обладают большим запасом энергии. Сталкиваясь с C_2H_2, эти элементы разложения вызывают дальнейшее разложение в соседних слоях. Однако (цитирую), «если концентрация ацетилена мала, то частички угля до своей встречи с молекулами ацетилена успеют через радиацию потерять большую часть своей внутренней энергии, вследствие чего столкновение их с молекулами ацетилена уже не будет в состоянии вызвать распадение этих последних». Итак, распространение цепной эстафеты лишь тогда будет иметь место, когда элементы распадения молекулы C_2H_2 не потеряли своей энергии через радиацию. Иными словами, радиация вызывает дезактивацию, т. е. гибель активных центров и соответственно, обрыв цепной эстафеты.

Поскольку дальше Д. В. Алексеев говорит об отводе энергии через стенку, что приводит к понижению критического давления, становится совершенно ясным, что дезактивация может происходить или путем радиации, или путем соударения активных частиц со стенками. Д. В. Алексеев устанавливает, что эта охлаждающая роль стенок сильно возрастает с уменьшением диаметра.

То, что Д. В. Алексеев создал действительно цепную теорию распространения пламени, видно уже из приведенных нами выдержек из замечательной книги Д. В. Алексеева. Сущность его математических расчетов, которые хотя просты, но типичны для анализа цепи, мы подробно рассмотрели в нашей книге [5].

Приведем здесь еще раз основное исходное положение Алексеева (цитирую [4], стр. 31): «Обозначим буквой τ то максимальное время, в течение которого частица раскаленного угля еще сохраняет в себе достаточно внутренней энергии для того, чтобы вызвать разложение той молекулы ацетилена, с которой она столкнется. Ясно, что аналитически условие возможности распространения разложения выразится уравнением:

$$t \leqslant \tau, \tag{17}$$

т. е. t — время между образованием раскаленной частицы угля и ее столкновением — не должно превосходить некоторой известной величины τ. Что же касается до самого времени t, то мы можем представить его как частное от деления пути на скорость

$$t = \frac{\lambda}{u} \tag{18}$$

* Т. е. в общем случае C_n^*, где $n \geqslant 1$ (см. стр. 83).

(λ — свободный путь, u — скорость). По поводу τ можно заметить, что длина свободного пути обратно пропорциональна концентрации или, что то же, давлению газа p, так что мы можем написать

$$\lambda p = a \tag{19}$$

(a — постоянная)» (см. стр. 31 и 32 книги Д. В. Алексеева [4]).

Легко видеть, что уже из приведенных формул Д. В. Алексеева непосредственно вытекает наличие минимального давления (границы)

$$p = \frac{a}{\tau u'} . \tag{20}$$

При дальнейшем уменьшении p условия (1), (2) Д. В. Алексеева не удовлетворяются, т. е. распространение цепной эстафеты прекращается.

Д. В. Алексеев показывает при этом, что тепловыделение может увеличивать u на величину u_1, где u_1 — изменение скорости вследствие тепловыделения.

Далее, Д. В. Алексеев обнаруживает, что опыт действительно приводит к эффекту критического давления, которое удовлетворяет квадратичному уравнению типа (стр. 33 и 75)

$$a'' p^2 - a' p + a = 0. \tag{21}$$

Итак, обработка опытных данных Д. В. Алексеева привела его к уравнению, которое имеет два положительных корня. Получилось это вследствие обнаруженного Алексеевым перегиба в кривой зависимости p от T. Этот весьма важный факт, обнаруженный Д. В. Алексеевым, им неоднократно отмечается. Он говорит, что кривые «начинают вполне определенно загибаться книзу, образуя таким образом перегиб, расположенный, повидимому, при тем более низкой температуре, чем меньше размеры сосуда».

Никакая тепловая теория распространения взрывной волны не в состоянии вскрыть сущность этого перегиба, обнаруженного Д. В. Алексеевым. Не объясняет этого, естественно, и тепловая теория, развитая Я. Б. Зельдовичем и др.

Уравнение типа (21) было применено затем без ссылок Н. Н. Семеновым и его сотрудниками. При этом для полуострова воспламенения было найдено

$$a' \sim e^{-E/RT} .$$

Это вытекает из сопоставления (21) с эмпирической формулой Загулина

$$p \sim e^{E/RT} .$$

Однако теоретически вывести (21) Н. Н. Семенову не удалось.

Впервые замечательный ход кривой пределов Д. В. Алексеева удалось объяснить в нашей теории распространения цепных процессов [5]. Базируясь на общих уравнениях цепной диффузии, мы установили, что уравнение пределов распространения цепных взрывов имеет вид [6, 2]

$$a'' p^3 - a' p^2 + ap - a_0 = 0, \tag{22}$$

$$a'' = a_3 R_0^2 e^{-E/RT}; \quad a' = a_2 R_0; \quad a = a_1 R_0 e^{-E/RT}$$

и где R_0 — радиус трубки.

При достаточно больших p отсюда получается эмпирическое уравнение Д. В. Алексеева (21). Дополнительно получается правильная функциональная зависимость коэффициентов a'', a', a, a_0 от R_0 и T.

Анализ этого уравнения подтверждает выводы Алексеева. Во-первых, критическое давление при больших p падает с увеличением температуры, и затем появляются точки перегиба, и кривая стремится «загнуться книзу». Это именно и обнаружил Д. В. Алексеев.

Между тем тепловая теория не дает объяснения этих фактов, т. е. наличия точки перегиба на кривой пределов.

Д. В. Алексеев, к сожалению, не продолжил своих опытов в области низких давлений. В настоящее время мы не имеем экспериментальных данных, чтобы заполнить этот пробел. Поэтому было бы весьма важно продолжить исследования Д. В. Алексеева для C_2H_2. Мы предсказываем, что получится кривая трех пределов и что обнаруженный Д. В. Алексеевым предел — это третий предел нашей кривой (рис. 1).

Н. Н. Семенов и Воронков [7] продолжили опыты Д. В. Алексеева, однако на другом объекте (окисление CS_2). Здесь было обнаружено (для малых p) два нижних предела.

Сопоставим теперь схематически кривые Д. В. Алексеева и Н. Н. Семенова с нашей теоретической кривой, даваемой уравнением (22). Легко видеть, что кривые Д. В. Алексеева и Н. Н. Семенова являются естественным продолжением друг друга и частями кривой трех пределов, (22).

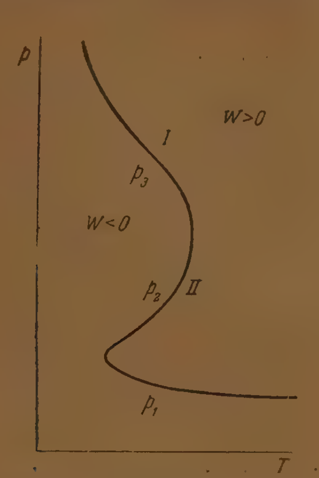


Рис. 1*а*. Схематическое изображение экспериментальных кривых Алексеева I и Воронкова и Семенова II (для реакций разложения C_2H_2 и окисления CS_2 соответственно). Относительное положение и масштаб кривых выбраны так, чтобы наглядно сопоставить их с теоретической кривой

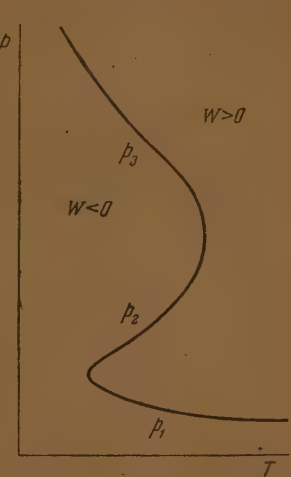


Рис. 1*б*. Теоретическая кривая трех пределов распространения взрывов. Точки слева характеризуют состояния газовой системы (p, T), при которых распространение цепнотеплового взрыва невозможно

Поэтому мы предсказываем, что если продолжить измерения Н. Н. Семенова и Воронкова в область более высоких давлений, то и для $CS_2 + O_2$ получится тот же ход кривой пределов, какой был обнаружен для окисления C_2H_2 Д. В. Алексеевым.

Исследования Д. В. Алексеева о влиянии инертных и активных примесей на пределы взрывчатости

В разделе «Воспламенение ацетилена в смеси с другими газами» [4] Д. В. Алексеев говорит: «Я произвел систематическое исследование условий распространения пламенной волны разложения в ацетилене при разбавлении его индиферентными газами» (стр. 76). «Употребляя выражение „индиферентный“ по отношению к водороду и азоту, я хочу этим сказать, что при обыкновенной и немного повышенной температуре эти газы с ацетиленом не реагируют». (Это направление работ по влиянию инертных газов на взрывные пределы развивалось далее Н. Н. Семеновым и его сотрудниками).

И далее, Д. В. Алексеев говорит: «Казалось бы, независимо от какого бы то ни было взгляда на механизм хода пламенной волны, прибавление индиферентного газа должно вызвать затруднение распространения, хотя бы как пассивная, обладающая теплоемкостью масса». И далее: «С первого взгляда не представляется возможным вообразить себе такие условия, при которых дальнейшее увеличение количества прибавляемого водорода позволяло бы процессу пламенного разложения происходить при меньших давлениях, чем раньше. Однако опыты с водородом и другими газами показали, что такой, с первого взгляда, невероятный случай возможно осуществить, и соображения, которые будут высказаны по этому поводу, послужат новым и неожиданным подтверждением правильности моего основного объяснения факта нераспространения пламенной волны, высказанного на стр. 29—30» (стр. 77).

Таким образом Д. В. Алексеевым впервые была поставлена проблема влияния

инертных и активных газов на распространение цепей в процессах горения и взрывов газовых смесей. В подтверждение сказанного рассмотрим этот механизм по Д. В. Алексееву.

Прежде всего он отмечает, что «уголь» C_n, который образуется непосредственно за счет распадения H_2C_2, находится в атомистическом ($n = 1$) или молекулярном ($n > 2$) состоянии. Кроме того, Д. В. Алексеев учитывает, что молекулы и атомы углерода могут полимеризоваться. Таким образом можно ожидать появления богатых энергией частиц углерода C_n^*.

Основная мысль Д. В. Алексеева заключается в том, что H_2C_2 легче реагирует с C_n^*, а может быть, и с группами CH, чем H_2 (стр. 83). Поэтому, если C_n^* потеряет часть своей энергии, реакция с C_2H_2 все еще возможна, тогда как реакция с H_2 затруднена.

В результате небольшие добавки H_2 затрудняют развитие цепи. Однако при увеличении концентрации H_2 он принимает уже деятельное участие в распространении пламенной волны, давая нестойкие промежуточные соединения. Объясняется это тем, что увеличение концентрации H_2 ведет к уменьшению среднего расстояния молекул H_2 от активных C_n^*. В этих условиях потери энергии частицами C_n^* малы, и возможна не только активация, но и распад H_2 или же те или иные реакции с C_n^*.

Итак, согласно Д. В. Алексееву, в распространении пламенной волны, состоящей, как мы видели, из системы цепных эстафет, участвуют нестойкие промежуточные соединения С с Н. Их общую формулу мы можем заменить следующим образом. C_nH_m ($n = 0, 1, 2, \ldots$; $m = 0, 1, 2, \ldots$) (см. там же, стр. 84).

Эти идеи Д. В. Алексеева о цепных превращениях с участием нестойких промежуточных соединений (типа C_nH_m), которые образуются из элементов распадения C_2H_2, а также H_2 и др., были развиты им и экспериментально обоснованы еще в тот период, когда Боденштейн рассматривал в качестве звеньев цепи лишь возбужденные молекулы*. Эти схемы Боденштейна, предложенные для объяснения большого квантового выхода в фотохимических реакциях, были подвергнуты в 1916 г. критике Нернстом. Нернст, возможно, не зная о работе Д. В. Алексеева, также высказал предположение, что реакция $H_2 + Cl_2$ идет через элементы распадения H_2 и Cl_2, т. е. через Н и Cl. В отношении реакции $H_2 + Cl_2$ (в этот период 1916—1918 гг.) это была лишь вскользь брошенная мысль. Между тем уже в 1915 г. Д. В. Алексеев не только вскрыл цепной механизм пламенных волн в газовых смесях, но и создал цепную теорию взрывных пределов (граница распространения пламенной волны по оси давлений).

Таким образом, если Н. А. Шилов создал основы общей теории цепных процессов (без учета диффузии) и применил эти представления к реакциям в жидкой фазе, то заслуга развития основ теории цепных реакций применительно к процессам горения и взрывов принадлежит Д. В. Алексееву.

Красной нитью через все исследования Д. В. Алексеева проходит мысль, что в реакцию вступают «элементы распадения» молекул, т. е. атомы и радикалы. Отсюда закладываются основы нового учения об активных молекулах: «Активные молекулы есть во всяком газе, это те молекулы, внутренняя энергия которых достигает очень большой величины, вследствие чего молекулы распадаются» (стр. 138). Теперь становится совершенно очевидным, что Д. В. Алексеев был прав, полагая, что значение введенного им «понятия об активных молекулах для химии вообще может быть очень велико» (стр. 156).

Следует отметить, что с точки зрения теории Д. В. Алексеева не безразлично, рассматривать ли уже распавшиеся на элементы молекулы, или же молекулу, находящуюся в преддиссоциационном состоянии. Действительно, учет реакций распадения молекулы C_2H_2 на элементы приводит Д. В. Алексеева, прежде всего, к следующему варианту

$$C_2H_2 \rightarrow CH + CH$$

(стр. 29).

Помимо этого, им учитывается возможность различных степеней более глубокого распадения C_2H_2 под влиянием удара, ибо на стр. 83 он говорит, что (продукт распада C_2H_2) уголь может получаться в *атомистическом* состоянии (курсив Д. В. Алексеева). Так как C_n^* далее вступает в реакцию с C_2H_2, вызывая, в свою очередь, их распадения, то становится ясным принципиальная возможность «разветвлений», иными словами, возможность образования двух активных частиц за счет вступления в реакцию только одной (стр. 29). Хотя Д. В. Алексеев не употребляет термина «самоиндукция» или «разветвление», мы видим, что его модель распадения молекул на элементы ясно предусматривает возможность такого эффекта.

В соответствии с этими идеями Д. В. Алексеева, через 12 лет, Н. Н. Семенов также предусматривает возможность распадения молекул исходного продукта, например,

---

* Хотя самый факт диссоциации H_2 и Cl_2 на атомы был известен и Боденштейну.

O_2, на элементы $O + O$ при соударении молекулы конечного продукта H_2O^* с O_2. Это и служит Н. Н. Семенову одним из первых его примеров разветвления.

Так, например, на стр. 239 его книги [1] читаем: «При окислении P_4O_2 в P_4O_{10} выделяются достаточно большие порции энергии, чтобы могла произойти за счет их вторичная диссоциация O_2 на два атома». На стр. 321 той же книги Н. Н. Семенова читаем: «Развитие цепи идет по схеме:

$$O + H_2 = H_2O^*,$$

$$H_2O^* + O_2 = H_2O + O + O;$$

т. е. мы имеем здесь распадение молекулы исходного продукта на элементы под влиянием богатой энергией молекулы, возникшей в ходе реакции, совершенно аналогично тому, как это предусматривается в теории Д. В. Алексеева.

Против этого примера разветвленного процесса, предложенного Н. Н. Семеновым, можно сделать, быть может, более веские критические замечания, чем против примера, данного Д. В. Алексеевым. Действительно, H_2O не может образоваться из O и H_2 в результате двойного соударения. Необходимо участие третьей молекулы. Но тогда энергия H_2O не будет достаточна для распадения O_2 на элементы. Теперь, после критики Льюиса и Эльбе, Н. Н. Семенов сам отвергает такого рода схемы, говоря, что они противоречат закону сохранения энергии.

В такого рода «самобичевании» нет, однако, необходимости, ибо в указанных реакциях всегда нужно учитывать энергию активации E. Однако точная оценка порядка величины E крайне затруднительна.

Аналогичные возражения можно выдвинуть и против концепций Христиансена и Крамерса о роли возбуждения молекул исходного продукта за счет энергии конечных продуктов. Тем не менее, идеи о цепях, об их разветвлении и об обрывах, которые для объяснения пределов взрывчатости впервые применяются в теории Д. В. Алексеева, а позднее в работах Христиансена и Крамерса и Н. Н. Семенова, сохраняют и в современной теории свое весьма важное значение. Что касается эффекта начального ускорения в ходе реакции, обусловленного разветвлением, то впервые этот эффект был открыт и изучен Н. А. Шиловым, как мы уже отмечали ранее.

Идеи Д. В. Алексеева развивались и детализировались различными авторами. Если Д. В. Алексеев учитывал обрыв цепей за счет дезактивации в результате излучения, то в дальнейшем Христиансен и Крамерс учли возможность обрыва цепи за счет тройных соударений. Д. В. Алексеев обратил внимание, однако, и на возможность активации тех или иных промежуточных продуктов под влиянием взаимодействия их с другими промежуточными продуктами, введенными в систему (о влиянии атомов ртути на C_2H_2, стр. 106).

Цепно-каталитические процессы

В разделе «Опыты со ртутью» Д. В. Алексеев говорит (стр. 106): «Ничтожная примесь паров ртути необычайно сильно понижает предельное давление ацетилена. Воспламенение смеси паров ртути происходит при таких условиях, при которых о воспламенении чистого ацетилена нечего и думать».

Далее, Д. В. Алексеев дает объяснение открытого им замечательного явления понижения пределов под влиянием паров ртути. Он видит объяснение этого эффекта в образовании карбидов ртути, частицы которых являются еще более активными, чем «элементы распадения» C_2H_2. «Частицы ртути играют роль как бы улавливателей и переносителей энергии раскаленных частиц угля и этим значительно увеличивают распространение волн».

Напомним, что если пользоваться терминологией Боденштейна, то термин Д. В. Алексеева «волна разложения» исходных молекул на элементы, которые, в свою очередь, вступают в реакции, следует заменить термином «цепь превращений». Существо вопроса от этого, естественно, не меняется. После этих замечаний перейдем к вопросу о взаимодействии цепей.

В § 8, стр. 110, его книги [1] (с подзаголовком «Взаимодействие цепей») Н. Н. Семенов говорит: «Как обрыв, так и разветвление цепей может быть в известной мере связано с взаимодействием активных центров различных цепей». Иными словами, здесь мыслится, что взаимодействие молекул, атомов и радикалов в ходе процессов может повести к более активным частицам, вследствие чего облегчается развитие процесса. В качестве примера Н. Н. Семенов указывает, что энергия отдельных молекул HCl^* недостаточна, чтобы вызвать диссоциацию Cl_2. Следовательно, HCl^* не являются «звеньями» цепи. Однако, встретившись вместе, $HCl^* + HCl^*$ могут дать частицу HCl^{**} с энергией, достаточной для распада Cl_2. Но Д. В. Алексеев также рассматривает взаимодействие молекул, в результате которого образуются более активные частицы. Именно Д. В. Алексеев показывает, что частицы C_n^*, потерявшие часть энер-

гии, перестают участвовать в распространении волны, т. е. в развитии цепи. Однако в результате взаимодействия C_n^* с частицей Hg может образоваться частица карбида ртути. Эти последние играют роль «улавливателей» и «переносителей» энергии и этим значительно увеличивают вероятность распространения волны, т. е. цепи (см. стр. 109).

Следует отметить, что в опытах Д. В. Алексеева ртуть заранее вводилась в систему. Поэтому ее можно рассматривать как катализатор. Однако при анализе элементарных актов реакции роль атомов и молекул ртути выявляется, как мы видели, и в другом аспекте, ибо при взаимодействии их с C* образуются частицы карбидов, которые являются переносчиками энергии и вследствие этого или продолжают, или разветвляют цепь. Поэтому мы имеем здесь дело с типичным случаем катализа в ходе цепных превращений. В отличие от простого взаимодействия цепей, в случае, рассмотренном Д. В. Алексеевым, частицы Hg и дезактивированные частицы C_n сами по себе не могут продолжать цепь. Однако, когда они взаимодействуют друг с другом, появляются активные частицы. Однако, быть может, еще более ярким примером взаимодействия цепей, вытекающим из схемы Алексеева, является следующий.

По Алексееву C_2H_2 распадается на элементы; в частности, образуется атомарный „уголь" C.

Сам по себе этот атом, быть может, еще недостаточно активен; но, встречаясь с другими атомами C, они дают частицу C_2^*, которые могут обладать большим запасом энергии, т. е. быть весьма активными.

То же самое, как мы видели, имеет место при взаимодействии цепей по Н. Н. Семенову. Здесь также частицы HCl* сами по себе не являются еще достаточно активными, чтобы продолжить цепь. Однако, взаимодействуя друг с другом, они дают активные частицы, которые далее продолжают цепь.

Таким образом механизм взаимодействия по Н. Н. Семенову совершенно аналогичен механизму взаимодействия между слабо активными частицами по Д. В. Алексееву, хотя рассмотренные при этом примеры различны. Принципиальная сторона механизма взаимодействия цепей в одном и в другом случае, однако, аналогична. Следует отметить при этом, что Н. Н. Семенов не подтверждает своих соображений какими-либо специально проведенными опытами; между тем Д. В. Алексеев проводит специальные обстоятельные опыты для подтверждения предложенного им механизма взаимодействия слабо активных центров, которое было позднее названо Н. Н. Семеновым «взаимодействием цепей».

Последующие авторы проводили большое число исследований этого эффекта, обнаруженного Д. В. Алексеевым. При этом рассматривались пределы самовоспламенения.

Говоря об опытах этого рода последующих авторов, Н. Н. Семенов отмечает: «Эти факты имеют несомненно самое фундаментальное значение» (стр. 334 [1] его книги «Цепные реакции»).

Однако ссылка на исследования ученого, который заложил основы этого направления, и здесь отсутствует. (Н. Н. Семенов дает в своей книге ссылки на 400 работ различных авторов, нет только ссылок на монографии Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева.)

О цепном и тепловом взрывах

При цепном механизме по Христиансену и Крамерсу молекула исходных продуктов активизируется за счет молекул конечного продукта.

При цепном механизме по Д. В. Алексееву молекула исходного продукта не просто активизируется, но под влиянием удара активной частицы происходит ее распадение на элементы, т. е. разветвление, ибо эти элементы (атомы, радикалы) сами являются активными и в дальнейшем, «в свою очередь» (стр. 29), могут вызвать дальнейшие разложения. При цепном механизме по Д. В. Алексееву рассматривается распространение цепной эстафеты, с учетом актов возникновения активных частиц, их гибели и их превращений в другие более или менее активные частицы. Передаваемая энергия, тепло, здесь также может играть существенную роль, однако механизм воздействия этой энергии на молекулы исходных веществ иной.

Если стать на точку зрения Д. В. Алексеева о природе активных молекул, то чисто тепловой взрыв вообще не может иметь места, ибо, по Д. В. Алексееву, активные молекулы — «это те молекулы, внутренняя энергия которых и достигает очень большой величины, вследствие чего молекулы распадаются. Эти продукты реакции и вступают далее в реакцию, вызывая новые акты превращений. Распад молекул ставит предел существования молекул» (стр. 156).

Легко видеть, что всякая чисто тепловая трактовка взрывного процесса «обедняет» действительную природу этого явления. Идеализируя процесс, она сводит существенно многоцентровую проблему распространения взрыва к одноцентровой (учитывается передача тепла от слоя к слою). По Д. В. Алексееву, однако, молекулы исходного продукта распадаются на элементы; эти элементы (атомы, радикалы) ведут уже самостоятельное существование. Следовательно, нельзя говорить только о тепловой активации исходных продуктов в смысле теории Аррениуса,— приходится следить за многогранной «индивидуальной жизнью» элементов распадения молекул, учиты-

вать различие в их свойствах, различные трансмутации, различные виды их активации и дезактивации. Поэтому в теории Д. В. Алексеева и, соответственно, в современной теории приходится вводить в рассмотрение много типов активных центров в различных фазах своего существования. Тепловая картина взрыва не в состоянии выявить и даже качественно описать эту существенно многоцентровую модель явления.

Поэтому, когда говорят, что какой-нибудь «предел» (т. е. предельное давление для взрыва) имеет чисто тепловую природу, то невольно уводят науку назад, возвращаясь к давно отброшенной идеализации сложной многоцентровой задачи. За счет этой идеализации возникают голословные утверждения — «в такой-то реакции третий предел имеет тепловую природу, а в такой-то — цепную». В действительности такое разграничение является беспредметным, ибо чисто тепловые взрывы не существуют. Однако, естественно, нельзя говорить и о чисто цепных взрывах, ибо тепловыделение и энергетическая активация, как правило, всегда должны учитываться.

Самый акт распадения на элементы той или иной молекулы, хотя и может совершаться под влиянием кванта энергии, однако, как правило, он имеет место по Д. В. Алексееву «при ударе». Если «дробящий удар» наносит богатая энергией частица, мы имеем дело с явно цепно-тепловым взрывом. В случае, когда такое «дробление» происходит под влиянием отщепления, например,

$$O + H_2 = OH + H,$$

мы имеем дело с тем видом распадения исходной молекулы на элементы, когда энергия исходной активной частицы играет меньшую роль (распадение на элементы происходит за счет потенциальной энергии, а не кинетической). Тем не менее даже в этом случае (за крайне редкими исключениями) мы не можем свести дело к полному игнорированию энергетического фактора. Если бы это было возможно, то наблюдались бы пределы взрывчатости и скорости реакций, не зависящие от температуры. Между тем такую зависимость мы всегда наблюдаем. В этом смысле можно сказать, что все явления пределов как в случае Д. В. Алексеева, так и в других случаях имеют цепно-тепловую природу.

Д. В. Алексеев дал основные идеи цепной теории горения. В дальнейшем они дополнялись и уточнялись главным образом в деталях. Кроме того, дополнительно был накоплен обширный экспериментальный материал по пределам самовоспламенения. Особенно большую роль здесь сыграли работы Загулина и его учеников.

Теоретическая трактовка с точки зрения развития и обрыва цепных эстафет, распространения волн разложения и превращения оставалась та же, что и у Д. В. Алексеева. Однако математический аппарат, необходимый и достаточный для решения многоцентровой проблемы, отсутствовал. Этот пробел был заполнен лишь в 1947—1948 гг.

Развивая современную теорию, мы не должны, однако, забывать о тех важных качественных идеях, которые были даны в исследованиях Д. В. Алексеева, которые составляют один из важных вкладов нашей науки в теорию горения. Создание основ цепной теории взрывчатости газовых смесей является одним из таких фундаментальных результатов, которым мы обязаны Д. В. Алексееву. Это дало толчок большому числу работ в этом направлении и у нас и за рубежом.

О применении результатов Н. А. Шилова в работах Н. Н. Семенова*

Итак, выше мы видели, что формулы Н. А. Шилова являются более общими, чем соответствующие формулы Н. Н. Семенова. В некоторых случаях различие, однако, вообще отсутствует (если не считать обозначений).

Использовав основные результаты Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева, Н. Н. Семенов начал утверждать, что до 1913 г. не только не было теории цепных процессов, но даже не было гипотез (!) в этой области.

Даже в таких ответственных справочниках, как «Физический словарь» (см. статью «Цепные реакции», 1939 г.), Н. Н. Семенов начинал историю вопроса с Боденштейна. При этом утверждалось, что Боденштейн (1913 г.) впервые высказал гипотезу о цепных реакциях, где одна первично образованная активная молекула, вступая в реакцию, не исчезает бесследно, но создает новую активную молекулу, которая, вступая в реакцию, создает третью активную молекулу, и т. д. Таким образом имеем $A' \to A'' \to A' \to$.

Но тот эффект, который Н. Н. Семенов называет словами «активная молекула» «не исчезает бесследно», Н. А. Шилов называл эффектом регенерации индуктора A'.

---

* См. таблицу в конце статьи (стр. 1130—1131).

Действительно, на стр. 12 его книги читаем: «Можно представить себе сопряженные процессы, при которых конечный продукт индуктора вступает в реакцию, хотя бы отчасти с тем или другим компонентом системы, регенерируя свою первоначальную форму, которая снова может входить в цикл взаимодействия».

То, что в цепных реакциях, как отмечал Н. А. Шилов, должен быть цикл превращения, Н. Н. Семенов поясняет примером схемы Нернста (1922 г.). Если обозначить Cl через A', а H через A'', по Нернсту имеем следующий цикл:

$$\rightarrow A' \rightarrow A'' \rightarrow A'.$$

Этот же тип цикла мы видим в той же книге Н. А. Шилова:

$$A' + A \rightarrow A'',$$

$$A'' + B \rightarrow A',$$

т. е.

$$A' \rightarrow A'' \rightarrow A' \rightarrow A'' \rightarrow \text{и т. д.}$$

То, что Н. Н. Семенов в качестве цепных процессов рассматривал те же самые процессы, как и Н. А. Шилов, ясно видно из следующего.

Сперва Н. А. Шилов рассматривает явления химической индукции по работам Шонбейна, Гоппе-Зейлера (1878 г.), А. Н. Баха и Энглера (1897 г.). При этом на стр. 19 он дает следующий пример:

$$1)\ X + O_2 = XO + O.$$

Здесь $X = A'$ — индуктор, т. е. легко окисляемое вещество. Конечным продуктом его действия на источник кислорода являются окислители XO и O, более активные, чем X или O_2. Эти-то активные промежуточные продукты и окисляют трудно окисляемое вещество, например:

$$2)\ XO + H_2 = H_2O + X.$$

Смешивать в этих условиях индуктор с катализатором не приходится, хотя Н. Н. Семенов иногда пытается это делать с целью запутать вопрос.

Итак, индукция — это явление известное и до Н. А. Шилова, что он и подчеркивает. Новое и исключительно важное, что внес Н. А. Шилов в учение об окислительных реакциях, заключается в учете эффекта регенерации и возможности не только убыли, но и нарастания индуктора, о котором мы уже говорили выше. Обозначим конечный продукт первой реакции, т. е. в вышеуказанном примере XO через A'', а X через A'; Н. А. Шилов показывает, что A' может снова вступать в реакцию, образуя циклы и регенерируя свою первоначальную форму.

На основании этого и дается схема регенерации:

$$A' + A = A'',$$

$$A'' + B = A'.$$

При этом он показывает, что количество A', A'' может или убывать, или даже расти, и тогда имеет место начальное ускорение.

В этом учете цикличности и изменения концентрации A', A'' и заключается важное открытие нового класса реакций (цитирую [3]—*Н. А.*), «при которых превращения индуктора представляют замкнутый цикл» (стр. 13), в которых «ускорение должно быть приписано образованию промежуточного вещества». Далее Н. А. Шилов на примерах показывает концентрации этого вещества.

Совершенно по тому же типу теории окислительных процессов Н. А. Шилова «строит» Н. Н. Семенов теорию окислительных процессов. Сперва он, как и Н. А. Шилов, рассматривает явление химической индукции по работам Шонбейна, Гоппе-Зейлера (1878 г.), А. Н. Баха и Энглера (1897 г.) (см. стр. 437, 438 книги Семенова [1]). На стр. 438 среди других он дает следующий пример, который мы находим в книге Н. А. Шилова:

$$1)\ X + O_2 = XO + O.$$

Здесь индуктор, т. е. легко окисляемое вещество, образует окислители XO и O.

Далее Н. Н. Семенов приводит пример вторичной реакции,

$$2)\ O + Y = YO.$$

Если взять $Y = H_2O$, то и этот пример Н. Н. Семенова совпадает с примером Н. А. Шилова.

После разъяснения явления индукции Н. А. Шилов в своей книге перешел к учету регенерации A', A''. То же самое делает и Н. Н. Семенов.

Именно, следуя Н. А. Шилову, он пишет реакцию, в которой конечный продукт действия индуктора, т. е. $A'' = O$, вступает в реакцию с тем или другим компонентом системы, т. е. $Y = B$, и регенерирует индуктор $A = X$.

В результате получается цикл:

$$X + O_3 = XO + O,$$

$$O + Y = X,$$

т. е.

$$\to X \to O \to X.$$

Заметим, что в обозначениях Н. А. Шилова этот цикл напишется следующим образом:

$$\to A' \to A'' \to A' \to,$$

где

$$A' = X; \quad A'' = O.$$

Приведя несколько примеров, фактически иллюстрирующих общую схему Н. А. Шилова, Н. Н. Семенов затем делает весьма ценное заявление (цитирую [1].—*Н. А.*): «Но это как раз те или практически те же цепные схемы, которыми мы выше пользовались» (стр. 440).

При установлении идентичности этой теории Н. Н. Семенова с теорией Н. А. Шилова необходимо обращать внимание на то, что слово «конечный продукт» может употребляться в двух смыслах. Например, если конечный продукт A'' (действия) индуктора (A') вступает в последующую реакцию, то этот «конечный продукт индуктора» становится одновременно промежуточным продуктом. В таком случае мы имеем индуктивный циклический, т. е. цепной процесс.

Наоборот, если A'' не вступает далее в реакцию и не восстанавливает A', цепи не образуется.

Следует отметить, что термин «самоиндукция» Н. Н. Семенов заменяет термином «автокатализ промежуточными продуктами», применяя этот термин к разветвленным цепным процессам.

Так, например, на стр. 439 [1], говоря о «разветвленных» цепных реакциях окисления паров серы, сероуглерода, CO, H_2 и др., он говорит о начальном ускорении, т. е., что эти реакции обнаруживают «явный автокаталитический характер».

При этом, так же как Н. А. Шилов, Н. Н. Семенов подчеркивает особый характер этого автокатализа, именно, что (в отличие от оствальдовского) он обусловлен появлением промежуточных веществ. Так же как Шилов, он отмечает при этом наличие в цепных процессах таких конечных продуктов, которые «совершенно или почти совершенно не влияют» на скорость реакции» (стр. 439). В отличие от A', A'', ..., Н. А. Шилов обозначал такие пассивные конечные продукты через B'.

Итак, во избежание передержек, к которым склонны заинтересованные лица, еще раз подчеркиваем определение промежуточного продукта: это конечный продукт одной реакции, который является исходным в другой. Другого определения промежуточных продуктов не может быть.

В ходе дискуссии иногда вносят путаницу в терминологию, вырывая, в частности, из контекста слово «конечный», вследствие чего становится неясным, идет ли речь об A', или о B'.

Например, рассматривая реакцию $HBrO + As_2O_3$, они называют иногда «конечным» продуктом HBr, замалчивая, что далее он является исходным продуктом, и ложно отождествляя его с B'. В действительности HBr в схеме Н. А. Шилова — это индуктор, т. е. это промежуточный продукт A', который является конечным продуктом одной реакции цикла и исходным продуктом другой.

Н. А. Шилов в своей книге показывает, что очень часто в реакциях окисления поставщиком кислорода является не просто O_2, но RO_2, где R — какой-нибудь радикал.

Тогда действие индуктора A' дает реакцию

$$X + RO_2 = XO + RO.$$

Эти продукты XO и RO могут быть не менее активными, чем атомарный кислород O. В таком случае они мгновенно вступают в реакцию.

Это имеет место, например, в рассмотренной Н. А. Шиловым реакции

$$HBrO_3 + As_2O_3$$

имеем

$$R = HBrO$$

и

$$X = A' = HBr.$$

В результате Н. А. Шилов дает следующую схему окисления

$$HBr + HBrO_3 = HBrO + HBrO_2,$$

т. е.

$$X + RO_2 = XO + RO.$$

По Н. А. Шилову продукты XO и RO столь активны, что они приводят к окислению трудно окисляемого исходного продукта AS_2O_3 до As_2O_5. Н. А. Шилов пишет здесь лишь бруто-реакции, и это методически совершенно правильно; так как если эти реакции протекают моментально, то для расчета кинетики по методу Н. А. Шилова важен именно этот факт, но не важен детальный путь этой реакции. Последующие авторы часто, однако, идут по линии гипотез и спекулятивных схем, даже там, где это лишь осложняет расчет.

Схема часто должна лишь вскрыть самый факт регенерации и размножения A', A'' (разветвление). Этой особенностью и обладает схема Шилова, которая в целом имеет вид:

$$HBr + HBrO_3 = HBrO + HBrO_2; \qquad (I)$$

$$HBrO + HBrO_2 + 4HBr = 3Br_2 + H_2O; \qquad (II)$$

$$2Br_2 + As_2O_3 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HBr. \qquad (III)$$

Так как только первая реакция идет во времени, то время развития цикла

$$A' \to A'' \to A''' \to \to A'$$

(где $A' = HBr$, $A'' = HBr + HBrO_2$ и т. д.) определяется только временем реакции $A' \to A''$; реакция же $A'' \to A'''$ и др. протекают моментально.

Этот метод и был заимствован через 34 года Н. Н. Семеновым под наименованием квазистационарного условия.

Вследствие моментальности вступления в реакцию A'', A''', ... их концентрации будут весьма малы, а скорости изменения их концентрации $\frac{dA''}{dt}$; $\frac{dA'''}{dt}$ будут практически равны нулю. Однако малоактивный индуктор A' будет накапливаться. Скорость его нельзя полагать равной нулю $\frac{dA'}{dt} \neq 0$. Это упрощающее условие о наличии медленного звена математически можно учитывать различно. Н. А. Шилов учитывает его тем, что он пишет скорость реакции (т. е. скорость убыли As_2O_3) в виде:

$$-\frac{dC_{As_2O_3}}{dt} = kC_{HBr} \cdot C_{HBrO_3}, \qquad (23)$$

т. е. скорость процесса определяется здесь медленной реакцией I ($A' \to A''$).

Учитывая, что $A' = HBr$ накапливается за счет прироста в каждом цикле (разветвления), легко видеть, что это накопление $A' = HBr$ будет идти пропорционально накоплению конечного продукта $X = As_2O_5$. Таким образом *

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} \approx \frac{dC_{As_2O_5}}{dt}. \qquad (24)$$

На основании (20) это дает возможность Шилову написать уравнение

$$\frac{dX}{dt} = kX(A - X); \qquad (25)$$

где

$$A - X \approx C_{HBrO_3}.$$

Если заранее добавлять A', то уравнение (24) примет вид:

$$\frac{dX}{dt} = k(B + X)(A - X). \qquad (26)$$

Итак, мы видим, что многие факты и соотношения были известны и до Н. А. Шилова. Однако Н. А. Шилов впервые из этих разрозненных данных создал подлинную теорию нового класса реакций, которые могут иметь убывающие, стационарные или нарастающие концентрации промежуточных продуктов, циклически регенерирующихся в ходе процесса. Поскольку Н. А. Шилов называл A', A'', ... «звеньями», естественно было назвать эти реакции «цепными», что и сделал Боденштейн (1913 г.). Идеи и формулы Н. А. Шилова стали широко применяться главным образом после его смерти (1930 г.) и без упоминания о самом Н. А. Шилове.

Формулу (3) для малых X Н. Н. Семенов использовал в 1932 г. [8]. Формулу типа (22) Н. Н. Семенов применил в 1934 г. (стр. 93 его книги [1]).

* В книге [1] концентрация A' обозначается через n, в книге [5] эта концентрация обозначается через u. Это следует учитывать при сопоставлении формул (4) и (24) и др. В некоторых случаях отношение X/A Н. Н. Семенов обозначает через η.

Формулу (23) Н. Н. Семенов использовал в 1944 г. [8] в следующих обозначениях [ср. (24) и (26)]

$$\frac{d\eta}{dt} = k(N_0 + \eta)(1 - \eta) \tag{27'}$$

и

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d\eta}{dt}, \tag{27''}$$

где $\eta = \frac{X}{A}$ и ξ — концентрация промежуточного продукта A'.

Так постепенно Н. Н. Семеновым были использованы из книги Н. А. Шилова [3] все основные результаты, общие идеи, классификация, формулы и методы. Дополнительно он пользовался концепциями Д. В. Алексеева [4], присоединив к ним соотношения из «теории» Христиансена и Крамерса; при этом эффект передачи энергии от одной молекулы к другой он объявляет несуществующим или не имеющим значения.

После нашей критики Н. Н. Семенов все концепции и формулы Христиансена и Крамерса объявил порочными.

Н. Н. Семенов широко использует прием изменения обозначений, внося в них невообразимую путаницу. Достаточно, например, сопоставить формулы первой главы его книги [1] с формулами третьей главы той же книги, чтобы убедиться, что после изменения обозначений из первых вытекают вторые.

Благодаря такому приему кажется, что Н. Н. Семенов пишет что-то новое там, где новыми являются лишь обозначения.

Например, достаточно Н. Н. Семенову [9] переписать коэффициенты в уравнениях Шилова — Боденштейна — Христиансена

$$\frac{du_i}{dt} = a_{0i} + \sum_j a_{ij}u_j \tag{28}$$

в виде

$$a_{ii} = -a_i - a'_i$$

и

$$L_{ij} = \frac{a_{ij}}{a_i}; \quad A_i = \frac{a_i + a'_i}{a_i}, \tag{29}$$

и ему кажется, что он получил «новые» уравнения. Но часто даже сотрудники Н. Н. Семенова не в состоянии следовать за потоком непрерывно изменяемых им обозначений. Так, например, Е. Н. Эмануэль в его брошюре [10] (отв. редактор В. Н. Кондратьев) пользуется системой уравнений Шилова — Боденштейна в их обычной форме, ибо введение обозначений Н. Н. Семенова не только ничего не дает нового, но и затрудняет применение закона действующих масс, особенно, когда один и тот же активный продукт может вступать в различные реакции продолжения цепи.

К вопросу о дальнейшем развитии теории Н. А. Шилова в работах Н. Н. Семенова

При расчете кинетики самоиндуктивного или разветвленного цепного процесса Н. А. Шилов не учитывал «обрыва цепей» (т. е. гибель активных центров без их регенерации), хотя возможность не полной, а «частичной регенерации» им предусматривалась. Легко показать, что при такой неполной регенерации константа k в шиловском законе представляется в виде разности. В соответствии с этим, В. Бурсиан и В. Сорокин и Н. Н. Семенов выразили эту константу в следующем виде:

$$k = \frac{1}{\Delta\tau_0}(\delta - \beta). \tag{1}$$

Формально представить k в виде разности нетрудно, однако спрашивается, как же рассчитывать эти неопределенные множители δ и β, названные Н. Н. Семеновым вероятностями продолжения цепи и обрыва.

Н. Н. Семенов пошел по пути грубо ошибочных гипотез, не продумав их несовместности. Именно он положил (см. [1] стр. 330—331)

$$\delta + \beta = 1,$$
$$\delta = 1, \tag{2}$$
$$\beta = \frac{1}{2}\frac{p_1^2}{p^2},$$

где p_1 — давление, при котором $\beta = \delta$.

Едва ли в научной литературе XX века имеются еще где-либо столь элементарно ошибочные гипотезы.

Формулы Н. А. Шилова (в монографии [3])		Стр.
1. Длина цепи (число молекул, вступивших в реакцию, приходящихся на один случай гибели индуктора)	$J = \frac{\Delta C_{acc}}{\Delta C_{ind}}$	6
2. Классификация реакций	$J > 0$ $J = \infty$ $J < 0$	14
3. Первичная реакция зарождения цепи и схема цикла	$A + B = A' + B'$	
4. Примеры циклов	$A' \to A'' \to A'$ $Mn^{II} \to Mn^{IV} \to Mn^{III} \to Mn^{II}$	224 290
5. Основной тип уравнений цепного процесса для начальной стадии	$\frac{d(A'')}{dt} = k_2(A') - k_4(A'')$ k_2, k_4 — определяются по закону д. м.	249
6. Закон кинетики затухающих цепных процессов (для A')	$(A') = \frac{(A')_0}{k_2 - k_4}(k_2 e^{-k_4 t} - k_4 e^{-k_2 t})$ при $k_3 = 0$	249
7. Два основых уравнения кинетики самоиндуктивных разветвлений цепных процессов	$\frac{dx}{dt} = k(A')(A - x)$ $\frac{d(A')}{dt} = \frac{dx}{dt}$	230
8. Основное упрощающее условие при решении уравнений цепной теории	Одна реакция цикла медленная, а остальные моментально протекающие	

Так как давление p может меняться от нуля до больших значений, β может принимать сколь угодно большие значения. Таким образом $\delta = 1 - \beta$ может быть величиной отрицательной. Но, как известно, вероятность есть отношение числа благоприятных для данного события случаев к общему числу случаев. Таким образом эта величина по определению не может быть отрицательной. В то же время Н. Н. Семенов утверждает, что δ следует считать равной единице (стр. 331). Но это значит, что все другие процессы в данной системе исключены. Поэтому говорить о том, какие формулы для $k = \varphi$ или периода индукции τ получаются на основе указанных совершенно противоречивых соотношений,—бессмысленно. Называя величину, обратную τ, периодом индукции, имеем

$$\tau = \frac{\Delta\tau_0}{\delta - \beta}. \qquad (3)$$

Подставляя сюда $\delta = 1$ и

$$\beta = \frac{1}{2}\frac{p_1^2}{p^2},$$

Таблица

Формулы в монографии [1] и др. работах Н. Н. Семенова	Стр.	Примечания
$\nu = \dfrac{\Delta x}{\Delta n}$	1 73 91	Формулы (64) и (99′) в обозначениях $\Delta x = -\Delta C_{acc}$ $\Delta n = -\Delta C_{ind}$
$\nu > 0$ $\nu = \infty$ $\nu < 0$		$J = \nu$ (длина цепи)
$H_2 + O_2 = O + H_2O$	193	$A = H_2$; $B = O_2$ $A' = O$; $B' = H_2O$
$A' \to P' \to A'$ $Cl \to H \to Cl$	445 41 146	
$\dfrac{d(P')}{dt} = k_2(A') - k_4(A'')$ k_2, k_4 определяются по закону д. м.	554	
$(P') = \dfrac{(P')_0}{\lambda_2 - \lambda_1}(\lambda_1 e^{-\lambda_2 t} - \lambda_2 e^{-\lambda_1 t}) + (P')_0$	[8] 555	
$\dfrac{dx}{dt} = k(A')(A - x)$ $\dfrac{d(A')}{dt} = \dfrac{dx}{dt}$		ДАН, 48, 361, 1944 в обозначениях $x/A = \eta$; $(A') = \varepsilon$
Одна реакция цикла медленная, а остальные моментально протекающие		

находим

$$\tau = \frac{2\Delta\tau_0 p^2}{2p^2 - p_1^2}, \tag{4}$$

т. е. мы снова получаем противоречие, ибо по определению при $p = p_1$ мы должны иметь $\tau = \infty$; между тем получаем $\tau = 2\Delta\tau_0$!

Вот почему, если (3) представить в виде

$$\tau = \frac{\tau_0}{C_0 - C_0'}, \tag{5}$$

где C и C'_0 — величины пропорциональные p и p_1 то $\tau \neq \infty$ при $C = C_0'$, вопреки исходным предположениям.

Известно, что, когда исходные соотношения несовместны и бессмысленны, то конечные результаты неоднозначны. В этом мы можем убедиться и на данном примере.

Действительно, если заранее исключить δ, то вместо (4) имеем

$$\tau = \frac{\Delta\tau_0 p^2}{p^2 - p_1^2}, \tag{6}$$

что не совпадает с (4).

Что касается уравнений и детерминанта Н. Н. Семенова, то этот вопрос мы достаточно подробно осветили в нашей монографии (см. [2] § 9). В этой монографии подробно изложены также теории Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева, а также наша теория цепной диффузии [2]. Ее дальнейшее развитие изложено в [13].

Всякий ученый, который начинал работать в области химической динамики, естественно, обращался к книге Н. Н. Семенова. Высокий авторитет автора книги, а также полное отсутствие в печати каких-либо элементов критики, приводили к недостаточно критическому отношению ко многим утверждениям Н. Н. Семенова.

Соответственно этому в первом издании нашей монографии [11] (1940 г.), доверившись Н. Н. Семенову, мы допустили ряд неправильных утверждений. Так, например, на стр. 9 мы пишем: «Следующим наиболее важным шагом вперед было выяснение роли промежуточных соединений, как индукторов реакции цепного характера. Наиболее ясно эта роль была вскрыта в работах Боденштейна (1913 г.) и Нернста (1922 г.). Вслед за тем Н. Н. Семеновым был открыт весьма важный класс разветвленных цепных реакций. Боденштейном впервые было показано, что при наличии двух промежуточных соединений X и Y и, например, двух исходных реагентов A и B реакция носит цепной характер:

$$A + X = C + Y,$$

$$Y + B = C + X,$$

где C — конечный продукт реакции.

Таким образом промежуточные соединения X и Y непрерывно восстанавливаются, играя роль «индукторов» реакции.

Как мы видим, данное здесь изложение истории вопроса в духе монографии Н. Н. Семенова является совершенно неверным. В частности, указанная схема цикла, как мы показали впервые в 1944 г. [2], принадлежит Н. А. Шилову. Им же были открыты и самоиндуктивные, т. е. разветвленные, цепные, реакции, обладающие начальным ускорением и циклическим накоплением продуктов X и Y. Н. А. Шиловым были даны и основные законы кинетики этих реакций.

Поступила
15.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Гостеххимиздат, 1934.
2. Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, Техтеоретиздат, 1951; ДАН, 1944; ДАН, 1945.
3. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, Москва, Изд. Мамонтова, 1905.
4. Д. В. Алексеев, О взрывном разложении ацетилена, Москва, типогр. Снегирева, 1915.
5. Н. С. Акулов, Журн. физ. химии, 27, 614, 1953.
6. Н. С. Акулов, ДАН, 204, 242, 1943.
7. Воронков и Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 13, 1695, 1939.
8. Н. Н. Семенов, ДАН, 48, 361, 1944; Phys. Zs. d. Sow. 546, 1932.
9. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 1943.
10. Н. М. Эмануэль, Промежуточные продукты сложных газовых реакций, Изд. АН СССР, 1946.
11. Н. С. Акулов, Основы химической динамики, Изд. Моск. гос. ун-та, 1940.
12. Н. С. Акулов, Журн. физ. химии, 26, 1040, 1952.
13. Н. С. Акулов, Журн. физ. химии, 27, 771, 1953.

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

6

Т-06116 Подписано к печати 1/VIII 1953 г. Печ. л. 16,44
Уч.-изд. л. 18,7 Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. л. 6. Зак. 1417. Тираж 4075 экз.
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 15 руб.